

Санкт-Петербургский государственный университет

**Михелёва Алёна Юрьевна**

**Выпускная квалификационная**

**работа**

**ИК-спектроскопическое исследование десорбции в системе  $\text{TiO}_2\text{-CO}$ ,  
активированной УФ излучением**

Уровень образования: *Магистратура*

Направление *03.04.02 «Физика»*

Основная образовательная программа ВМ.5511.2021 *«Физика»*

Профиль  
*«Фотоника»*

Научный

руководитель:

к.ф.-м.н, доцент

Буланин Кирилл Михайлович,  
к.х.н, старший научный сотрудник  
Рудакова Аида Витальевна

Рецензент:

доктор ф.-м.н., доцент

Штарёв Дмитрий Сергеевич

Санкт-Петербург  
2023 год

<b>Оглавление .....</b>	<b>2</b>
<b>Введение.....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Обзор литературы .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1. Физические свойства диоксида титана .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Адсорбция СО на поверхности TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3. Фотопроцессы на поверхности TiO<sub>2</sub> с участием адсорбированных молекул СО.....</b>	<b>6</b>
<b>Глава 2. Экспериментальная часть.....</b>	<b>8</b>
<b>Глава 3. Результаты и обсуждение .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1. Адсорбция монооксида углерода на поверхности диоксида титана.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2. Исследование процессов в системе TiO<sub>2</sub>–СО<sub>g</sub> при облучении УФ светом .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3. Исследование кинетики процессов в системе TiO<sub>2</sub>–СО<sub>g</sub> при облучении УФ светом .....</b>	<b>37</b>
<b>Основные выводы .....</b>	<b>51</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>52</b>
<b>Литература .....</b>	<b>53</b>

## Введение

Гетерогенный фотокатализ стал широко известен и привлек внимание исследователей из разных областей науки после открытия фотокаталитического разложения воды на электродах  $\text{TiO}_2$ , сделанного в 1972 году японскими учёными Фуджишимой и Хондой [1]. Вызванный интерес к явлению обоснован большим потенциалом фотокаталитических процессов при их использовании в химической и энергетической промышленности, а также в области защиты окружающей среды от различных загрязнителей в воде и воздухе [1-3].

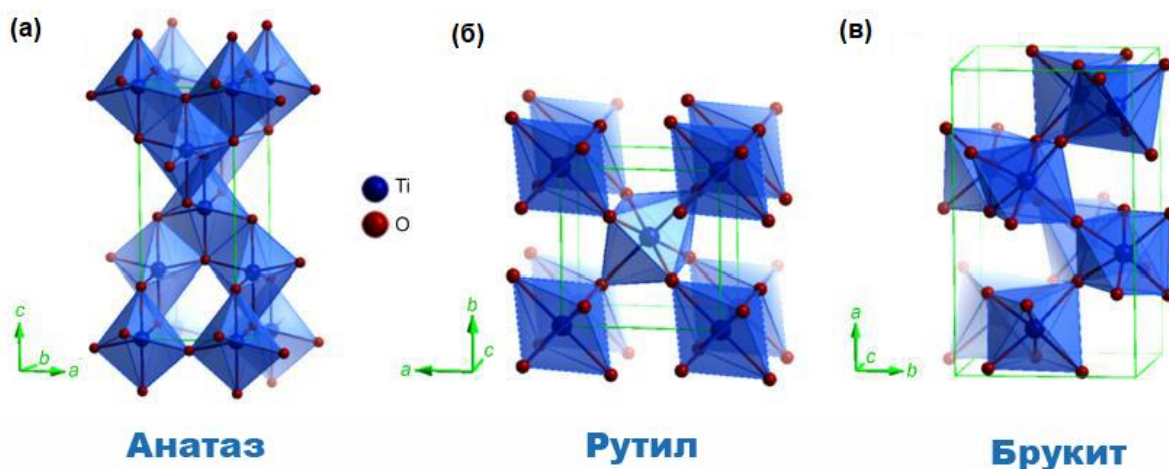
Исследования фотостимулированных процессов для выяснения их механизма проводятся для модельных систем, включающих полупроводник и хорошо изученные молекулы-тесты. В качестве фотоактивных веществ очень часто используются полупроводниковые оксиды металлов, например,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , а в качестве адсорбатов-молекулы простых газов, таких как оксид углерода (II), кислород, вода, оксиды азота и т.п. Изучение подобных систем предоставляет возможность не только обнаружить влияние фотовозбуждения на адсорбционную активность рассматриваемого материала и оценить эффективность протекающего фотостимулированного процесса, но и предложить способы модификации фотоактивного материала для повышения его активности.

Объектом исследования настоящей работы являлась система  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$ , включающая известный фотокатализатор диоксид титана и оксид углерода (II) при комнатной температуре. Ранее на поверхности  $\text{TiO}_2$  были изучены такие процессы, как адсорбция молекул монооксида углерода в темновых условиях, фотоокисление молекул  $\text{CO}$  как поверхностными ионами кислорода, так и предварительно фотосорбированными молекулами кислорода (исследования представлены в Главе 1). Однако в большинстве случаев перечисленные процессы исследовались в этой системе, не находящейся в адсорбционно-десорбционном равновесии. В представленной работе процессы в системе  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  были исследованы в режиме *in situ* в широком диапазоне давлений адсорбата как в темновых условиях, так и при фотовозбуждении диоксида титана в области его собственного поглощения методами ИК спектроскопии и волюметрии.

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1 Физические свойства диоксида титана

Диоксид титана представляет собой широкозонный полупроводник n-типа, также является одним из самых известных фотокатализаторов. В природе он существует в трех модификациях, а именно анатаз и рутил, обладающих тетрагональной сингонией, а также брукит, имеющий ромбическую сингонию. Структуры всех трех модификаций представлены на *Рисунке 1.1*.



*Рисунок 1.1. Кристаллические модификации диоксида титана, встречающиеся в природе [https://pikabu.ru/story/dioksid\_titana\_6062986]*

Из представленных на *Рисунке 1.1* структур рутил является наиболее термодинамически стабильной; брукит относят к нестабильным структурам, структура анатаза же занимает промежуточное положение и является метастабильной [4].

Как было упомянуто выше, данный материал активно применяется для исследований фотокаталитических реакций, так как он обладает широкой запрещенной зоной, равной 3.2 эВ для анатаза, 3.0 эВ для рутила и 3.3 эВ для брукита [5]. Тем не менее, именно в кристаллической модификации диоксида титана анатаз он проявляет наибольшую каталитическую активность [6]. Энергетическая область собственного поглощения диоксида титана в фазе анатаз лежит в области, соответствующей диапазону длин волн  $\lambda < 385$  нм, что предоставляет возможность исследовать процессы под воздействием ультрафиолетового излучения. Более того, поверхность диоксида титана проявляет гидрофобные свойства, в то время как облучение приводит к проявлению гидрофильных качеств [7,8].

## 1.2 . Адсорбция СО на поверхности TiO<sub>2</sub>

Хорошо известно, что молекула СО обладает слабовыраженным электродонорным свойством (является слабым основанием Льюиса), то есть, образует слабую адсорбционную форму (координационная связь) с поверхностными катионными центрами TiO<sub>2</sub>, не обусловленную химическими превращениями, и в связи с этим является одной из самых широко используемых тест-молекул [9-16]. Именно поэтому адсорбция СО на поверхности оксидов металлов, в том числе на поверхности диоксида титана, активно исследуется широким спектром экспериментальных и вычислительных методов. Так, например, было установлено, что адсорбция данной молекулы на поверхности TiO<sub>2</sub> в кристаллической модификации анатаз происходит непосредственно на катионных центрах Ti<sup>4+</sup>. С другой стороны, исследование адсорбции СО при низких температурах на поверхности дисперсного и монокристаллического TiO<sub>2</sub> (рутил) показало эффективно протекающие процессы на молекулярных кислородных анионах O<sub>2</sub><sup>δ-</sup> и мостиковых кислородных вакансиях V<sub>o</sub> [1, 17]. При этом в случае адсорбции на катионных центрах наблюдается коротковолновый сдвиг по отношению к частоте колебаний СО в газовой фазе [18, 19]. В случае же адсорбции на кислородных центрах энергия связи данного адсорбата с активным центром зависит от степени окисленности поверхности [17]. Более того, известно, что величина частотного сдвига для адсорбированной молекулы СО чувствительна к силе поверхностных катионных центров [19, 20].

Вместе с тем с также существует возможность не только качественной оценки силы адсорбционных центров, но и количественного определения концентрации поверхностных активных центров при помощи коэффициента экстинкции СО в адсорбированном состоянии, полученного с помощью метода ИК спектроскопии. Коэффициент экстинкции молекулы является её важной характеристикой, так как с его помощью возможно оценить адсорбционную активность материала, на поверхности которого данная тест-молекула была адсорбирована. Тем не менее, лишь незначительное количество работ посвящено влиянию адсорбции СО на его коэффициент экстинкции. Кроме того, условия проведения эксперимента, такие как температура окружающей среды, давление адсорбата, а также характеристики исследуемого материала оказывают влияние на получаемое значение. Так, в большей части работ коэффициент экстинкции был определен либо путём применения закона Бугера-Ламберта-Бееера, либо с помощью компьютерного моделирования [11, 21-24]. Например, в работе [22] коэффициент экстинкции адсорбированного СО был определён для каждой из наблюдаемых полос для ряда образцов (TiO<sub>2</sub> Degussa P-25, SiO<sub>2</sub> аэросил, цеолиты NH<sub>4</sub>Y и NaY) при температуре кипения жидкого азота (77 К). При этом

были рассмотрены случаи связи CO с поверхностью С-концом и так и О-концом, для случая адсорбции О-концом коэффициент экстинкции определялся с помощью графиков Вант-Гоффа (зависимость логарифма давления от обратной температуры). Значения, определённые для трёх наблюдаемых полос поглощения CO ( $2178\text{ см}^{-1}$ ,  $2180\text{ см}^{-1}$  и  $2210\text{ см}^{-1}$ ), адсорбированного на поверхности TiO<sub>2</sub> (рутил), составило 2.0 см/мкмоль, 0.8 см/мкмоль и 0.2 см/мкмоль соответственно, что является достаточно близкими значениями к результату, полученному в работе [11] (2.7 см/мкмоль), в которой коэффициент экстинкции адсорбированного CO определялся для образцов TiO<sub>2</sub> в разных кристаллических модификациях.

### 1.3. Фотопроцессы на поверхности TiO<sub>2</sub> с участием адсорбированных молекул CO

Исследованию фотопроцессов с участием молекул монооксида углерода на поверхности диоксида титана посвящено небольшое количество работ, значительная часть которых связана с изучением взаимодействия молекул CO с поверхностью в присутствии других молекул таких, как монооксид азота, кислород, при облучении TiO<sub>2</sub> в области его собственного поглощения ( $\lambda < 385\text{ нм}$ ) при разных температурах [17, 25-28]. Так, в работе [26] методами фотонно-стимулированной десорбции (PSD) и термопрограммируемой десорбции (TPD) был обнаружен эффект фотоокисления CO до CO<sub>2</sub> на поверхности TiO<sub>2</sub> (110), который протекал при фотовозбуждении на дефектных кислородных центрах (вакансиях) в присутствии адсорбированного молекулярного O<sub>2</sub> при температуре 105 К. Кроме того, в работе [28] подобный эффект наблюдался и при температурах выше комнатной (35°C). В данном случае УФ облучение образца Degussa P-25 с адсорбированным CO в кислородной среде приводило к появлению в спектрах TiO<sub>2</sub> полос поглощения, принадлежащих молекулам CO<sub>2</sub> а адсорбированном состоянии, при этом полосы поглощения адсорбированного CO убывали по интенсивности, что подтверждает протекание фотоокисления CO кислородом.

В работе [25] методом ИК спектроскопии было показано, что продолжительное облучение образца Degussa P-25 ультрафиолетом при комнатной температуре приводит к появлению в ИК спектрах новых полос, принадлежащих карбонатам ( $1315\text{-}1570\text{ см}^{-1}$  и  $1350\text{-}1450\text{ см}^{-1}$ ) и карбоксилатам ( $1630\text{-}1640\text{ см}^{-1}$  и  $1218\text{ см}^{-1}$ ). При этом также наблюдались характерные полосы поглощения CO при  $2205\text{ см}^{-1}$  и  $2189\text{ см}^{-1}$ , характерные для адсорбции на катионных центрах Ti<sup>4+</sup> с различным координационным окружением.

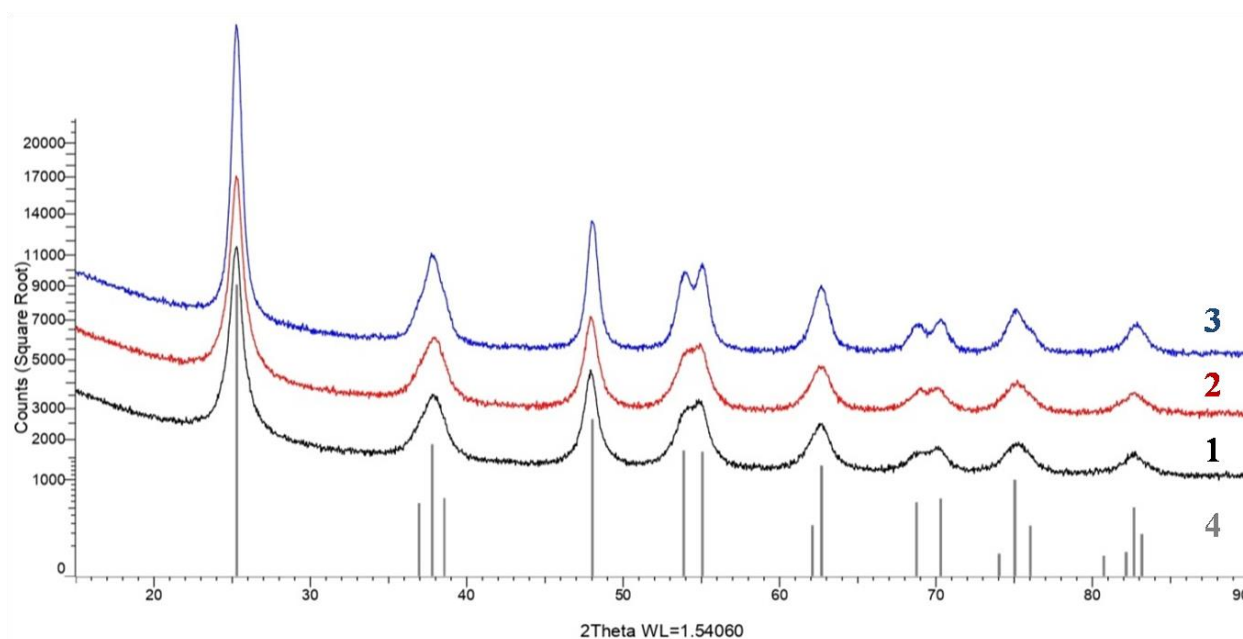
В дополнение к вышеописанным эффектам был также изучена десорбция CO, индуцированная фотовозбуждением в области собственного поглощения TiO<sub>2</sub> как в

отсутствии, так и в присутствии других ко-адсорбированных молекул (NO, смесь CO-NO) [17, 25]. Так в работе [17] была обнаружена фотостимулированная десорбция CO с поверхности монокристаллического диоксида титана (110) при низких температурах (20-110 К). Было установлено, что десорбция CO протекает лишь на определённых центрах, локализованных возле поверхностных дефектов. Причём в роли таковых чаще всего выступают дефектные кислородные центры. Более того, было продемонстрировано, что скорость десорбции CO зависит от количества молекул на рутильной поверхности.

Таким образом, можно сказать, что в большей части представленных работ исследовался процесс фотоокисления CO, фотодесорбция CO в вакууме же наблюдалась только при низких температурах. В связи с этим возникает вопрос о возможности наблюдения данного процесса при комнатной температуре. В данной работе с помощью методов ИК спектроскопии и волюметрии удалось продемонстрировать протекание фотостимулированной десорбции CO при комнатной температуре при исследовании системы «TiO<sub>2</sub>-CO<sub>g</sub>» под влиянием ультрафиолетового облучения. Целью этой работы является количественный анализ параметров исследуемых на поверхности TiO<sub>2</sub> фотопроцессов от параметров эксперимента, а также описание системы «TiO<sub>2</sub>-CO<sub>g</sub>» с применением других методов, таких как масс-спектрометрия, рентгеновская и ультрафиолетовая фотоэлектронные спектроскопии (РФЭС, ФЭС). Полученные результаты позволили сделать выводы о предполагаемом механизме наблюдаемых процессов и охарактеризовать исследуемую систему математически.

## Глава 2. Экспериментальная часть

В данной работе исследовался порошкообразный диоксид титана марки Nombikat UV100 с удельной поверхностью  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ . Кристаллическая модификация используемого образца диоксида титана соответствует фазе анатаза, что демонстрирует дифрактограмма (1) на *Рисунке 2.1*. Для проведения ИК спектроскопических исследований образец приготавливался прессованием в виде тонкой таблетки размером  $11.5 \times 11.0 \text{ мм}^2$ , толщиной  $0.135 \text{ мм}$  и насыпной плотностью  $1.46 \text{ г/см}^3$ . Представленная на *Рисунке 2.1* дифрактограмма (2) для образца в виде спрессованной таблетки демонстрируют, что прессование не изменяет кристаллическую фазу.



*Рисунок 2.1. Дифрактограммы для образца  $\text{TiO}_2$  в виде порошка (1), спрессованной тонкой таблетки (2) и таблетки, прогретой при  $500^\circ \text{C}$  (3). Дифрактограмма  $\text{TiO}_2$  в кристаллической модификации анатаз, взятая из базы данных (4), представлена для сравнения*

На *Рисунках 2.2 (а, б)* представлены микрофотографии поверхности образца, а также его скола, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Данные изображения подтверждает заявляемый производителем порошка размер кристаллитов, равный  $40\text{-}60 \text{ нм}$ , а также свидетельствуют об образовании агрегатов размерами  $300\text{-}500 \text{ нм}$  для спрессованного образца с промежутками между ними порядка  $100\text{-}300 \text{ нм}$ .



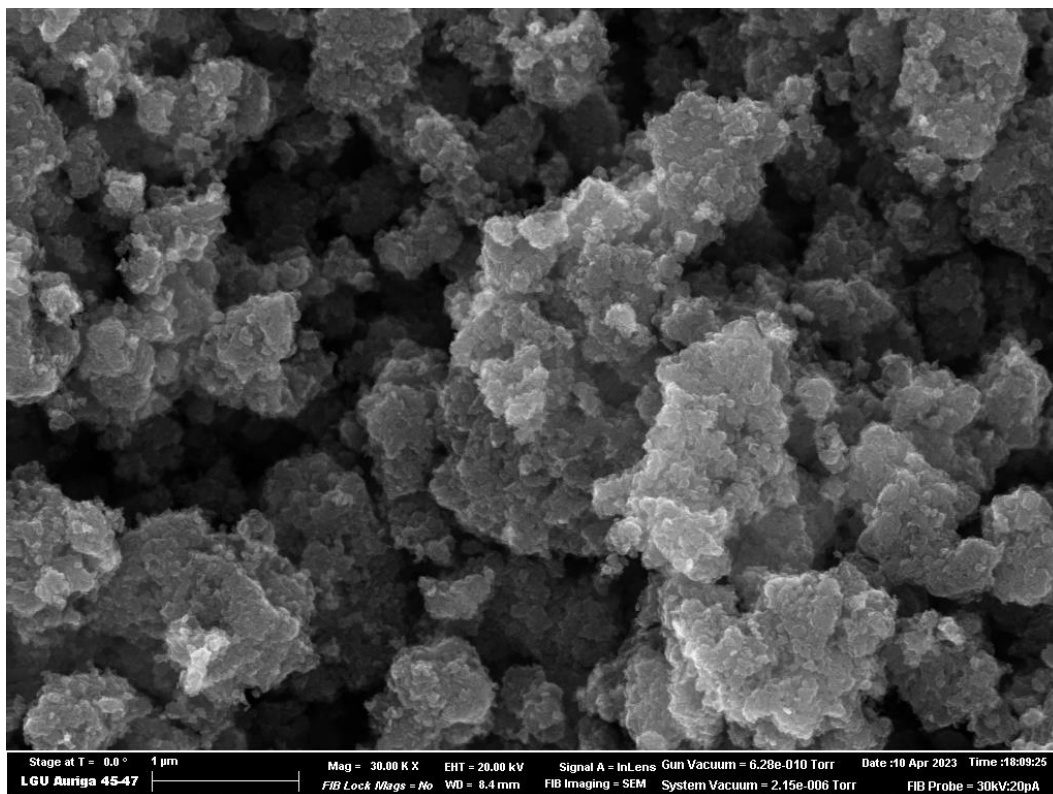


Рисунок 2.2. (а) Микроскопическое изображение поверхности спрессованного образца исследуемого диоксида титана

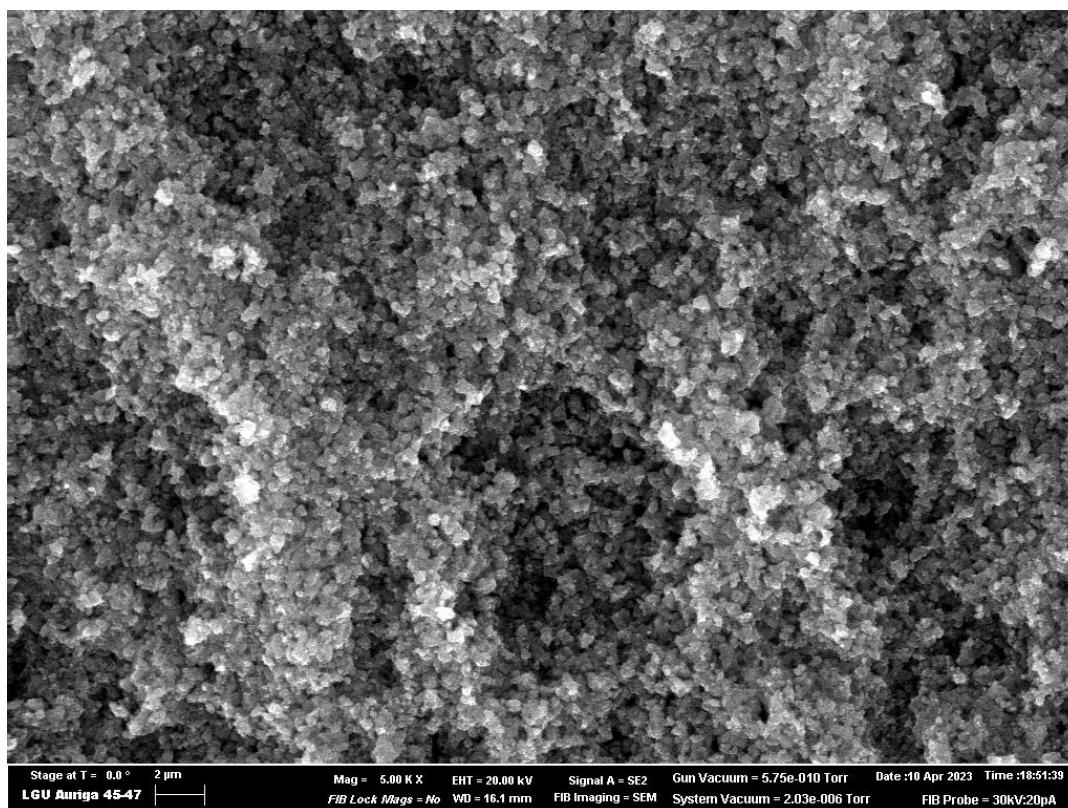
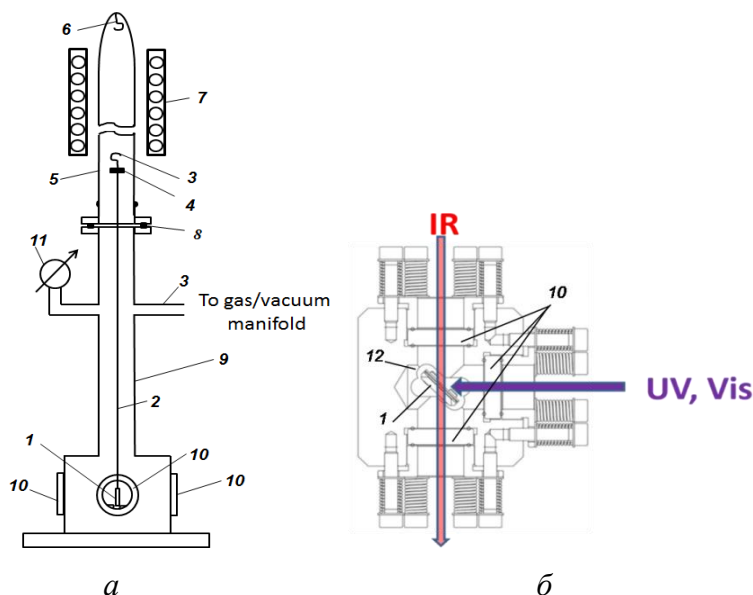


Рисунок 2.2. (б) Микроскопическое изображение скола таблетки спрессованного образца исследуемого диоксида титана

Для исследования образца методом ИК спектроскопии использовали специально сконструированную кювету, детально описанную в работе [29]. Конструкция кюветы представлена на *Рисунке 2.3*.



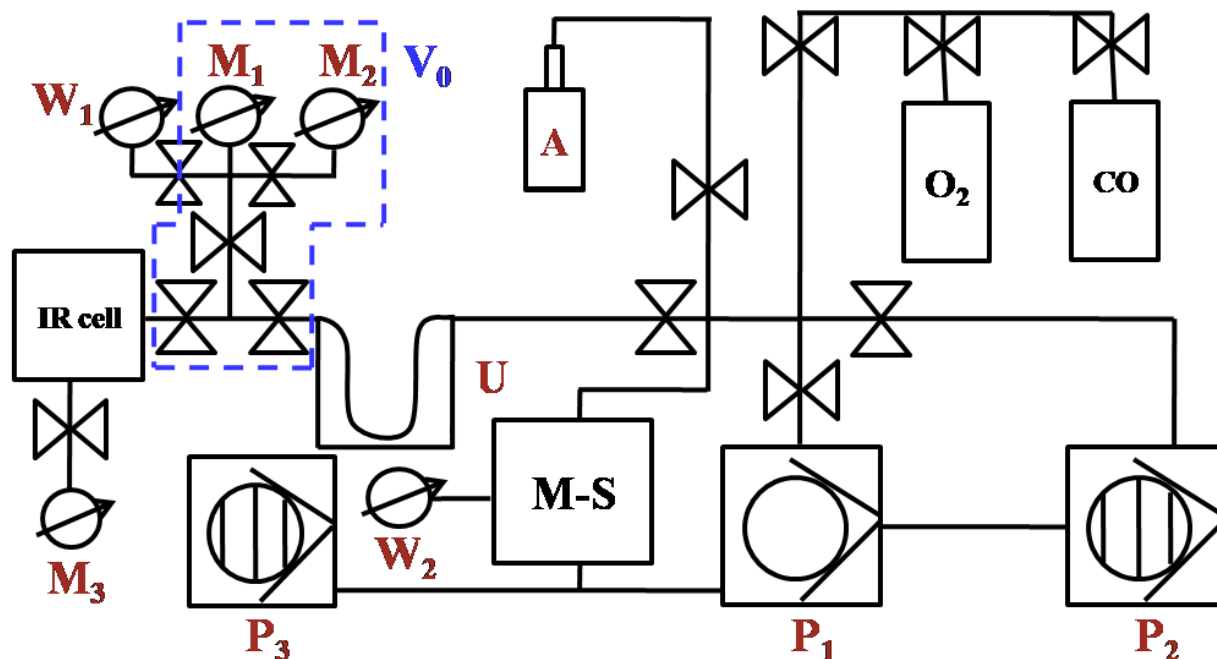
*Рисунок 2.3. (а) Вертикальный разрез ИК кюветы: 1- образец в держателе, 2- держатель образца, 3- крючок держателя, 4- магнит на держателе для вертикального перемещения образца, 5- кварцевая трубка, 6- кварцевый крючок, 7- внешний нагревательный элемент, 8- медная прокладка, 9- металлическая часть кюветы, 10- три оптические окна из BaF<sub>2</sub>, 11- манометр. (б) Схема нижней части ИК кюветы в горизонтальном разрезе. Зондирующий пучок проходит через оптические окна (10) и попадает на образец (1) под 45°, 12- фиксатор держателя с образцом обеспечивает четкое позиционирование образца под 45° или 90° к зондирующему пучку*

Важной особенностью используемой кюветы является комбинация конфигурации с тремя оптическими окнами из BaF<sub>2</sub> (10) (диапазон пропускания от 750 см<sup>-1</sup> до 200 нм) и системы позиционирования образца (12), которая позволяет проводить исследования фото процессов в режиме *in situ* (во время облучения), а также четко воспроизводить положение образца для регистрации спектров после различных манипуляций с ним. Данная конфигурация представлена на *Рисунке 2.3 (б)*. Согласно представленной схеме образец может находиться в двух положениях относительно зондирующего ИК луча: перпендикулярно (90°) и под углом 45°. Последнее положение используется для исследований системы во время воздействия на неё излучения различного состава.

Конструкция ИК кюветы позволяет проводить исследования как в условиях высокого вакуума, так и в присутствии газов различной природы. Оснащение кюветы емкостным манометром (11) (CTR100, OerlikonLayboldVacuum, Германия) позволяет осуществлять контроль давления газовой фазы в рабочем объеме в диапазоне 1·10<sup>-3</sup>–10

Торр (точность 6% при давлениях до 1 Торр и 0.2% при бóльших давлениях). Кварцевая трубка (5) предоставляет возможность проводить термообработку образца без его извлечения из вакуумной системы.

Получение вакуума и напуск газов в ИК кювете осуществляли с помощью установки, схема которой представлена на *Рисунке 2.4*.



*Рисунок 2.4.* Схема вакуумной установки:  $P_1$ - форвакуумный насос,  $P_{2,3}$ - турбомолекулярные насосы,  $A$ - адсорбционный насос,  $W_{1,2}$ - вакуумметры с холодным катодом,  $M_{1,2,3}$ - емкостные манометры,  $U$ - азотная ловушка,  $M-S$ - масс-спектрометр,  $O_2$ ,  $CO$ - баллоны с кислородом и монооксидом углерода,  $V_0$ - предкюветный объём.

Система получения вакуума состоит из насосов ( $P_1$ - $P_3$ ) и ( $A$ ) (*Рисунок 2.4*). Для контроля давления установка оснащалась вакуумметром ( $W_1$ ) с холодным катодом AIM-X-MSEAL (Edwards, Великобритания), имеющего уровень измеряемого вакуума до  $1 \cdot 10^{-9}$  Торр, а также емкостными манометрами ( $M_1$ ) (CTR100, OerlikonLayboldVacuum, Германия) и ( $M_2$ ) (CMX45, BROOKSINSTRUMENT, США) с диапазонами рабочих давлений соответственно  $1 \cdot 10^{-1}$ –1000 Торр и  $2 \cdot 10^{-3}$ –20 Торр (точность 12% при давлениях до 1 Торр и 0.4% при бóльших давлениях).

Методом волюметрии с использованием газообразного монооксида углерода были определены объемы ИК кюветы и предкюветной части ( $V_0$ ) установки. Они составляли соответственно  $187 \pm 1 \text{ см}^3$  и  $63 \pm 1 \text{ см}^3$ .

Система клапанов позволяла осуществлять дозированную подачу газа в необходимую часть установки. В работе использовались следующие газы: оксид углерода

(II)  $^{12}\text{CO}$  (Linde, чистота 99.99 %), изотопмер монооксида углерода  $^{13}\text{CO}$  (Linde, степень обогащения  $^{13}\text{C}$  99.33 %), кислород  $\text{O}_2$  (Linde, чистота 99.999 %) и оксид углерода (IV)  $\text{CO}_2$  (Linde, ОСЧ). Изотопнообогащенный по углероду монооксид углерода  $^{13}\text{CO}$  использовали для верификации газообразных продуктов реакции методом масс-спектрометрии.

Для анализа состава газовой фазы использовали квадрупольный масс-спектрометр SRS-200 (M-S), соединённый с ИК кюветой через вакуумную линию установки через вентиль-натекатель. Вакуум в камере масс-спектрометра получали с помощью турбомолекулярного насоса ( $P_3$ ) (EDWARDSEXT 750X 24vdc, Великобритания), контроль его уровня осуществлялся вакуумметром с холодным катодом ( $W_2$ ) (EDWARDS, Великобритания).

Регистрация ИК спектров осуществлялась в режиме пропускания с помощью ИК спектрометра ThermoNicolet iS-50 (ThermoScientific, USA) в диапазоне  $800\div 4000\text{ см}^{-1}$ , с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и усреднением 200 сканов. Кинетический режим регистрации спектров применялся при исследовании фотостимулированных изменений в спектре образца  $\text{TiO}_2$  с адсорбированными молекулами монооксида углерода при комнатной температуре. В этом случае спектры записывались с накоплением 1 скана при разрешении  $4\text{ см}^{-1}$ , скорость сканирования спектров составляла 1 скан в две секунды. Используемый ИК спектрометр был оснащен лучерасщепителем из  $\text{KBr}$  и детектором МСТ, охлаждаемым жидким азотом. Для уменьшения теплового воздействия ИК излучения от источника прибора на исследуемый образец использовали металлическую ослабляющую сетку с коэффициентом пропускания 0.06.

Перед проведением измерений образец в кювете подвергался термовакuumной обработке при  $500^\circ\text{C}$ , затем охлаждался до комнатной температуры в присутствии кислорода (130 Торр). Для получения одного и того же состояния образца эту процедуру проводили перед каждым экспериментом. Данная процедура не оказывает никакого влияния на кристаллическую модификацию исследуемого образца, что подтверждается дифрактограммой образца  $\text{TiO}_2$  после проведения термовакuumной обработки (см. *Рисунок 2.1 (3)*).

Исследование адсорбции монооксида углерода на поверхности дегидратированного образца  $\text{TiO}_2$  проводили при комнатной температуре в диапазоне равновесных давлений адсорбата  $0.087\div 5.960$  Торр методами ИК спектроскопии и волюметрии. ИК спектры адсорбированного  $\text{CO}$  регистрировали после установления адсорбционно-десорбционного равновесия (через 1 час после напуска газа), одновременно фиксировали давление  $\text{CO}$  в газовой фазе. Количество адсорбированных молекул определяли по перепаду давления в

рабочем объеме (объем кюветы, равный  $187 \pm 1 \text{ см}^3$ ) в присутствии образца по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$\Delta p = \frac{N_{\text{ads}}}{V} kT, \quad (2.1)$$

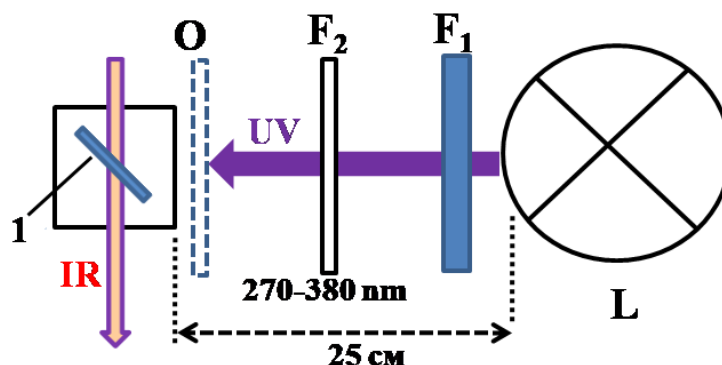
где  $N_{\text{ads}}$ - количество молекул CO, адсорбированных на поверхности  $\text{TiO}_2$  при данном равновесном давлении адсорбата  $p$ ,  $\Delta p$ - разница давлений в рабочем объеме кюветы и предкюветной части в присутствии и в отсутствии образца для одного и того же давления газа, напускаемого из предкюветной части,  $V$ - объем, равный сумме объемов рабочей и предкюветной частей,  $k$ - константа Больцмана,  $k=1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ ,  $T$ - температура (298 К).

По найденным значениям  $N_{\text{ads}}$  была построена изотерма адсорбции монооксида углерода на поверхности исследуемого образца диоксида титана как функция  $N_{\text{ads}} = f(p)$ . Для определения количества адсорбированных молекул, соответствующего при данном давлении CO интенсивности ИК полос адсорбированного CO, находили коэффициент пропорциональности:

$$\alpha = \frac{A}{N'_{\text{ads}}}, \quad (2.2)$$

где  $N'_{\text{ads}}$ - количество адсорбированных молекул CO в анализируемом объеме образца с диаметром анализируемой области 1 см,  $A$ - интегральная интенсивность полос поглощения адсорбированного CO из спектроскопических данных. Также следует подчеркнуть, что количество адсорбированных молекул на всем образце соотносится с данным количеством в анализируемом объеме через коэффициент 0.04.

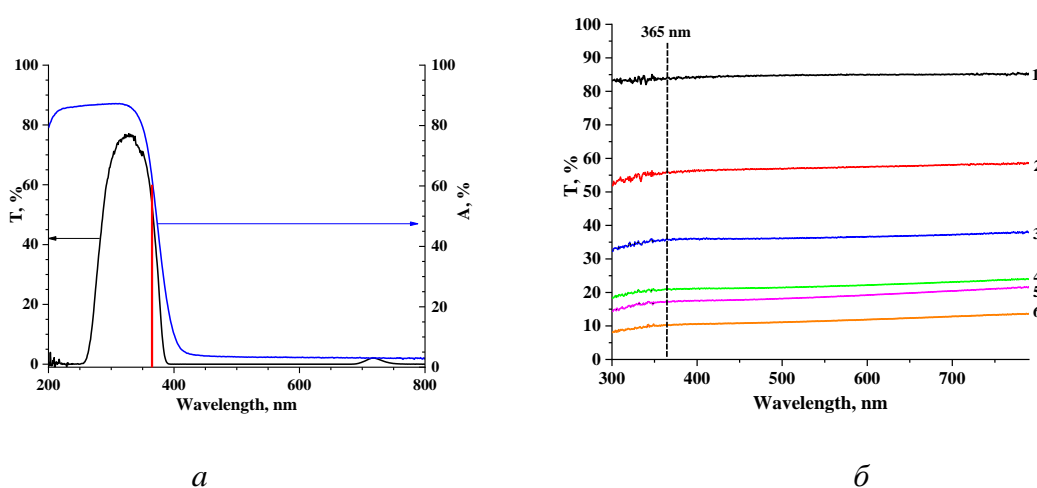
На *Рисунке 2.5* представлена оптическая схема, используемая при *in situ* ИК спектроскопическом исследовании влияния облучения на систему  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$ .



*Рисунок 2.5. Оптическая схема для in situ ИК спектроскопических исследований: L- источник УФ излучения, F<sub>1</sub>- водяной фильтр, F<sub>2</sub>- светофильтрУФС-2, O- фильтр-ослабитель, 1- образец в держателе в положении 45 ° к зондирующему пучку (см. Рисунок 2.3).*

В качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу высокого давления (L) в комбинации с водяным фильтром (F<sub>1</sub>) толщиной 8 см для отсека теплового излучения и светофильтра УФС-2 (F<sub>2</sub>) для выделения ртутной линии при 365 нм. Облучение диоксида титана в фазе анатаза УФ светом с длиной волны 365 нм соответствует энергии фотовозбуждения в области его собственного поглощения (E<sub>g</sub> = 3.2 эВ) [5]. Спектр пропускания фильтра УФС-2 и спектр поглощения диоксида титана приведены на *Рисунке 2.6*.

При проведении исследований образец находился под углом 45 ° к зондирующему ИК пучку, ртутная лампа устанавливалась на расстоянии в 25 см от образца, при этом диаметр облучаемой области составлял 1 см, таким образом, по площади практически весь образец освещался УФ светом.



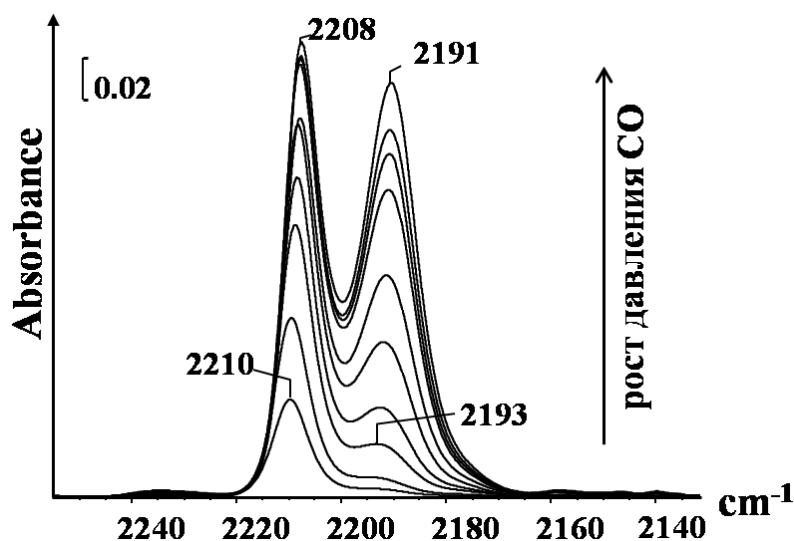
*Рисунок 2.6. (а) Спектр пропускания светофильтра УФС-2 и спектр поглощения диоксида титана. Положение линии при 365 нм применяемой ртутной лампы указана красной линией. (б) Спектры пропускания фильтров-ослабителей с различными коэффициентами пропускания: 1- 0.86, 2- 0.55, 3- 0.36, 4- 0.21, 5- 0.17, 6- 0.10.*

Для получения зависимости исследуемых процессов от интенсивности действующего УФ излучения был использован набор фильтров-ослабителей (О) с различными коэффициентами пропускания от 0.1 до 0.86. Спектры пропускания используемых ослабителей представлены на *Рисунке 2.6 (а)*. Максимальная интенсивность УФ света на длине 365 нм, оцененная ручным измерителем мощности (ОРНІR, модель Nova II), составляла 90 мВт/см<sup>2</sup>, интенсивность УФ света в экспериментах соответственно варьировалась с помощью фильтров от 0.15 до 0.55 мВт/см<sup>2</sup> (3·10<sup>14</sup> до 1·10<sup>15</sup>). Обработка полученных данных осуществлялась в программах Omnic 9.2.106, Origin 9.0 и Fityk 1.3.1.

## Глава 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Адсорбция монооксида углерода на поверхности диоксида титана

На *Рисунке 3.1* представлены ИК спектры монооксида углерода, адсорбированного при комнатной температуре на поверхности дегидратированного образца диоксида титана, при различном покрытии CO в диапазоне равновесных давлений адсорбата 0.087÷5.960 Торр. Следует отметить, что при такой температуре молекулы CO адсорбируются достаточно слабо и могут быть полностью удалены с поверхности вакуумированием при комнатной температуре в течение 1 часа.



*Рисунок 3.1. ИК спектры CO, адсорбированного на дегидратированной при 500 °C поверхности диоксида титана при комнатной температуре в диапазоне давлений адсорбата 0.087÷5.96 Торр*

При малых давлениях адсорбата в спектре наблюдается только высокочастотная полоса при 2210 см<sup>-1</sup>, которая достигает насыщения при давлении около 4.0 Торр. По мере увеличения давления адсорбата появляется низкочастотная полоса при 2193 см<sup>-1</sup>. Наблюдается незначительный сдвиг максимумов (на 2 см<sup>-1</sup>) обеих полос в низкочастотную область (с 2210 см<sup>-1</sup> до 2208 см<sup>-1</sup> и с 2193 см<sup>-1</sup> до 2191 см<sup>-1</sup>) при увеличении давления, что может быть связано как с латеральными взаимодействиями адсорбированных молекул, так и с уменьшением теплоты адсорбции.

Наблюдаемые полосы поглощения CO соответствуют электронно-донорным (Льюисовским кислотным) поверхностным центрам Ti<sup>4+</sup> двух типов, отличающихся по силе. Следует отметить, что более сильных центров на поверхности незначительное количество по сравнению со вторым типом менее сильных центров Льюиса. Данное наблюдение находится в согласии с ранее опубликованными работами [13, 25, 29]. Так, в

работе [29] для диоксида титана, дегидратированного при температуре 500°C, полоса CO при 2210 см<sup>-1</sup> отнесена молекулам CO, адсорбированным на четырёх-координированных катионах Ti<sup>4+</sup>, а полоса при 2193 см<sup>-1</sup> - на пяти-координированных катионах Ti<sup>4+</sup>.

Полученные ИК спектроскопические данные по полосам поглощения адсорбированных молекул CO и данные по волюметрическому определению количества адсорбированных молекул (см. гл. Экспериментальная часть) сведены в *Таблице 1*. Здесь значения покрытий  $\theta$  рассчитывали как отношение количества адсорбированных молекул  $N_{ads}$  к общему количеству доступных центров адсорбции Ti<sup>4+</sup> на поверхности 1 см<sup>2</sup>, взятому равным  $2.2 \cdot 10^{13}$ . Данное значение было получено из аппроксимации изотермы адсорбции CO при комнатной температуре, рассмотренной ниже.

*Таблица 1. Экспериментальные данные по адсорбции CO на TiO<sub>2</sub> при комнатной температуре: количество адсорбированных молекул ( $N_{ads}$ ), нормализованных к см<sup>2</sup> анализируемой поверхности, при соответствующем равновесном давлении адсорбата ( $p$ ) на всем образце, степень заполнения ( $\theta$ )*

№	$p \pm dp, \text{Torr}$	$N_{ads} \pm dN_{ads} \cdot 10^{12},$ молек./см <sup>2</sup>	$\theta$
1	0.087±0.005	1.6±0.2	0.074
2	0.190±0.010	2.2±0.3	0.103
3	0.390±0.020	3.2±0.4	0.145
4	0.710±0.040	4.4±0.6	0.201
5	1.430±0.003	6.4±0.9	0.289
6	1.925±0.004	7.1±0.9	0.324
7	2.416±0.005	8.0±1.0	0.361
8	2.935±0.006	9.0±1.0	0.400
9	3.638±0.007	11.0±2.0	0.514
10	4.132±0.008	12.0±2.0	0.565
11	4.930±0.010	13.0±2.0	0.593
12	5.960±0.010	14.0±2.0	0.627

В исследуемом диапазоне давлений адсорбата при данном определенном количестве доступных центров адсорбции рассчитанные значения покрытий  $\theta$  составляют от сотых до десятых долей монослоя. Наблюдаемый небольшой частотный сдвиг



максимумов полос адсорбированного СО (*Рисунок 3.1*) связан не с латеральными взаимодействиями молекул на поверхности, а с незначительным изменением теплоты адсорбции. С помощью формулы, предложенной Евгением Паукштисем в работе [30], теплота адсорбции может быть определена из эмпирической зависимости данной величины от частотного сдвига полосы поглощения адсорбированного СО:

$$\Delta H = 10.5 + 0.5\Delta\nu(\text{CO}), \quad (3.1)$$

где  $\Delta\nu(\text{CO})$  – разница положения максимума полосы поглощения адсорбированного СО относительно частоты молекулы СО в свободном состоянии ( $2143 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом нами были оценены значения теплоты адсорбции ( $\Delta H$ ) для двух типов центров Льюиса, соответствующим наблюдаемым полосам. При минимальном покрытии адсорбата (0.078) значение теплоты адсорбции СО на более сильных центрах Льюиса, количество которых на поверхности незначительно, составило  $43.8 \text{ кДж/моль}$ , при рассмотрении же максимального покрытия в исследуемом диапазоне (0.627) значения  $\Delta H$  на более и на менее сильных центрах составили  $43.1 \text{ кДж/моль}$  и  $34.2 \text{ кДж/моль}$  соответственно. Полученные значения свидетельствуют о том, что связь «адсорбат-адсорбент» на центрах  $\text{Ti}^{4+}$  с координацией четыре прочнее связи на таковых центрах, имеющих координацию пять, что полностью согласуется с наблюдаемой эволюцией полос в ИК спектрах адсорбированного СО с увеличением давления (см. *Рисунок 3.1*). Более того, данные значения теплот адсорбции находятся в соответствии со значениями  $\Delta H$  ( $41.6\div 45.0 \text{ кДж/моль}$ ), определенными на образцах диоксида титана для минимального покрытия различными экспериментальными методами в работах [9, 12, 31]. К тому же определенные в данной работе теплоты адсорбции находятся в согласии с теплотами, полученными для обеих полос расчётным методом DFT-PBE в работе [14] для покрытий, составляющих 0.1 и 1 доли монослоя ( $0.26 \text{ кДж/моль}$  и  $0.22 \text{ кДж/моль}$  соответственно).

На *Рисунке 3.2* представлена изотерма адсорбции СО на поверхности  $\text{TiO}_2$  при комнатной температуре, построенная по полученным экспериментальным данным. Несмотря на то, что на поверхности наблюдается два типа центров, количество центров, соответствующих полосе при  $2193 \text{ см}^{-1}$  значительно превышает количество более сильных центров Льюиса, соответствующих высокочастотной полосе, и в первом приближении распределение эквивалентных центров на поверхности можно считать однородным. В связи с этим условием зависимость количества адсорбированных молекул от давления адсорбата можно представить изотермой типа Ленгмюра:

$$N_{\text{ads}} = \frac{SK_{\text{LP}}}{1+K_{\text{LP}}}, \quad (3.2)$$

где  $S$ - количество доступных центров адсорбции на поверхности (в молекул/см<sup>2</sup>),  $K_L$ - константа Ленгмюра,  $p$ - давление (в Па).

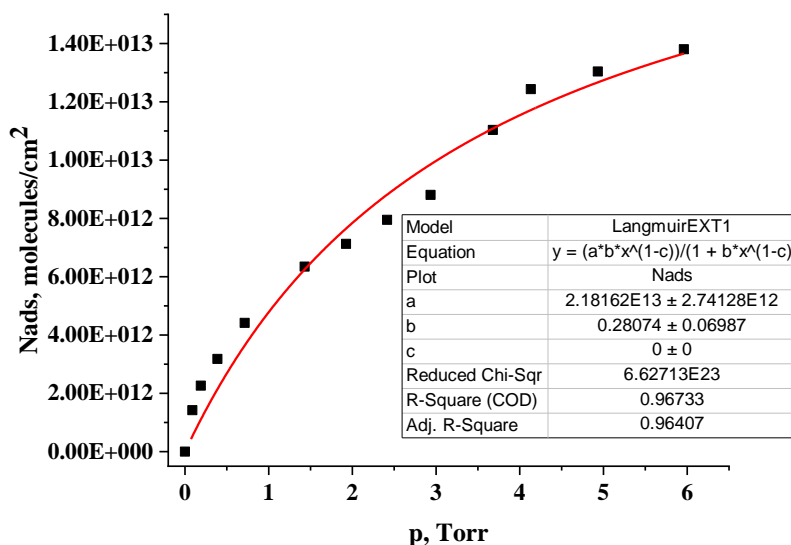


Рисунок 3.2. Изотерма адсорбции CO на поверхности диоксида титана при комнатной температуре

Коэффициент детерминации при аппроксимации экспериментальных данных функцией типа (3.2) равен 0.9641, что позволяет отнести экспериментальную изотерму адсорбцию к изотерме Ленгмюра. Из аппроксимации полученной изотермы функцией ленгмюровского типа были определены значение количества доступных центров адсорбции  $S = (2.2 \pm 0.3) \cdot 10^{13}$  молекул/см<sup>2</sup> и значение константы Ленгмюра  $K_L = 0.28 \pm 0.07$  Торр<sup>-1</sup>.

Вместе с тем был определён коэффициент экстинкции молекулы CO в адсорбированном состоянии с помощью двух подходов. Первый подход заключался в рассмотрении прохождения света через поглощающую среду, интенсивность которого изменяется согласно закону Бугера-Ламберта-Беера. Во втором случае был применен подход, основанный на расчёте Лоренцевой поправки к коэффициенту экстинкции для свободной молекулы CO.

Хорошо известно, что переход из газовой фазы в конденсированную сопровождается изменением интенсивности ИК полос поглощения, которая возрастает с увеличением показателя преломления среды [32]. В результате напряжённость зондирующего светового поля меняется при взаимодействии с такой конденсированной средой. Учет влияния данного изменения на интенсивности регистрируемых полос в спектрах поглощения может быть осуществлен с помощью поправки на поле Лоренца,

которая и была определена в данном подходе. Рассмотрим подробнее каждый из описанных выше способов.

Для рассматриваемой системы «адсорбат-адсорбент» закон Бугера-Ламберта-Бееера имеет вид:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\frac{N_{ads} \cdot \varepsilon(\nu) \cdot l}{V}}, \quad (3.3)$$

где  $V = \frac{K\pi d^2 l}{4}$  - анализируемый объём образца ( $6.36 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>), K- коэффициент ослабляющей сетки (0.06), d- диаметр анализируемой части образца (10 мм), l- оптический путь, равный толщине образца (135 мкм),  $N_{ads}$ - число адсорбируемых молекул в анализируемом объёме образца,  $\varepsilon$ - коэффициент экстинкции адсорбированной молекулы CO, I,  $I_0$  - интенсивности прошедшего и падающего света. Более того,

$$A = \int_0^\infty \log \frac{I_0}{I}, \quad (3.4)$$

тогда

$$\varepsilon = 10.85 \cdot 10^{-7} \frac{A}{N_{ads}}. \quad (3.5)$$

Коэффициент экстинкции был определён как для суммарной интенсивности обеих полос адсорбированного CO (интегральный), так и для каждой полосы (см. *Рисунок 3.1*) путем их разделения на компоненты с использованием функции Фойгта. При этом для высокочастотной компоненты ( $2210$  см<sup>-1</sup>)  $\varepsilon$  определялся только для случая малого покрытия ( $\theta=0.002$ ), когда в спектре наблюдалась только одна полоса (*Рисунок 3.1*). Для низкочастотной компоненты ( $2193$  см<sup>-1</sup>) данный коэффициент определялся для больших покрытий ( $\theta>0.02$ ), так как в этом диапазоне покрытий интенсивность высокочастотной полосы постоянна. Таким образом, были получены следующие значения для коэффициентов экстинкции для двух компонент [20]:

для полосы  $2210$  см<sup>-1</sup> →  $\varepsilon=110.6$  км/моль и

для полосы  $2193$  см<sup>-1</sup> →  $\varepsilon=60.3$  км/моль.

Во втором подходе введенная поправка на поле Лоренца  $L(n)$  определяется следующим выражением:

$$L(n) = \frac{(n_2^2 + 2)^2}{9n_2}. \quad (3.6)$$

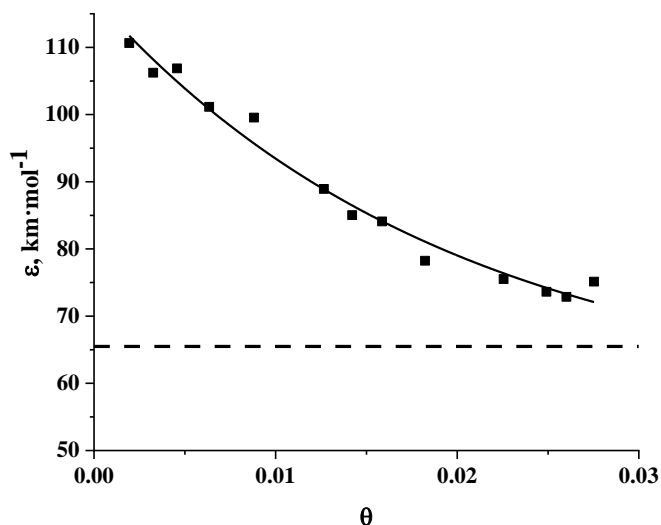
Здесь  $n_2$ - эффективный показатель преломления исследуемого порошкообразного материала, определяемый формулой

$$\frac{\left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 1}\right)}{\left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 1}\right)} = \frac{\rho_1}{\rho_2}. \quad (3.7)$$

В приведенной выше формуле  $n_1$ - показатель преломления для монокристаллического образца диоксида титана фазы анатаз (2.561 [20]),  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ - плотности монокристаллического и дисперсного образцов диоксида титана фазы анатаз, равные 3.9 г/см<sup>3</sup> и 1.47 г/см<sup>3</sup>. Плотность исследуемого в данной работе образца была найдена с учетом его линейных размеров и массы (0.025 г). Таким образом, скорректированное значение для коэффициента экстинкции свободной молекулы CO составило 81.5 км/моль [20].

Полученные этими способами значения  $\epsilon$  сравнивались со значением коэффициента экстинкции для свободной молекулы CO, равной 65.5 км/моль [33]. Можно сделать вывод, что в первом подходе  $\epsilon$  для низкочастотной полосы близок к таковому для газовой фазы, в то время как для высокочастотной он превышает его почти в два раза. Данные отклонения определяются границей применимости закона Бугера-Ламберта-Беера, в том числе определением входящего в него оптического пути, который для дисперсного сильно рассеивающего образца не равен его толщине. Кроме того, в работе [20] были произведены расчёты коэффициентов экстинкции для значений оптического пути, равных 1.25l, 1.5l, 1.75l и 2l, которые показали, что увеличение оптического пути на 25%  $\epsilon$  при наименьшем покрытии приближается к скорректированному значению  $\epsilon$  для газовой фазы, что подтверждает предположения о неравенстве оптического пути геометрической толщине исследуемого образца.

Более того, была построена зависимость интегрального коэффициента экстинкции от покрытия адсорбата, которая представлена на *Рисунке 3.3*.



*Рисунок 3.3. Зависимость интегрального коэффициента экстинкции CO от покрытия диоксида титана при комнатной температуре. Здесь штриховой линии соответствует значение коэффициента экстинкции молекул CO в газовой фазе при 20 С° 65.5 км/моль. Данная зависимость была получена в работе [20]*

В полученной зависимости интегральный коэффициент экстинкции спадает по логарифмическому закону с ростом покрытия, приближаясь к значению  $\epsilon$  для CO в газовой фазе.

Значение коэффициента экстинкции, полученное путём учета вклада конденсированной среды с применением поправки Лоренца на величину  $\epsilon$  для газообразного CO, оказалось сопоставимо со значением коэффициента экстинкции для низкочастотной полосы. Согласно ранее проведенным исследованиям по определению  $\epsilon$  для CO, адсорбированного при комнатной температуре на поверхности TiO<sub>2</sub> (анатаз, рутил) в большом диапазоне давлений вплоть до 100 Торр, значение  $\epsilon$  для высокочастотной компоненты составляло 38 км/моль, в то время как значение для низкочастотной компоненты варьировалось от 26 км/моль до 31 км/моль в зависимости от фазового состава образца [22]. Найденные в данной работе двумя способами значения  $\epsilon$  (110.6 км/моль, 60.3 км/моль, 81.5 км/моль) в 2-3 раза превышают таковые, полученные в работе [22], что может быть связано как с характеристиками самого образца (фаза, размер частиц и плотность упаковки, влияющие на рассеивающие свойства), так и с параметрами самого эксперимента (например, исследуемый диапазон давлений и температура).

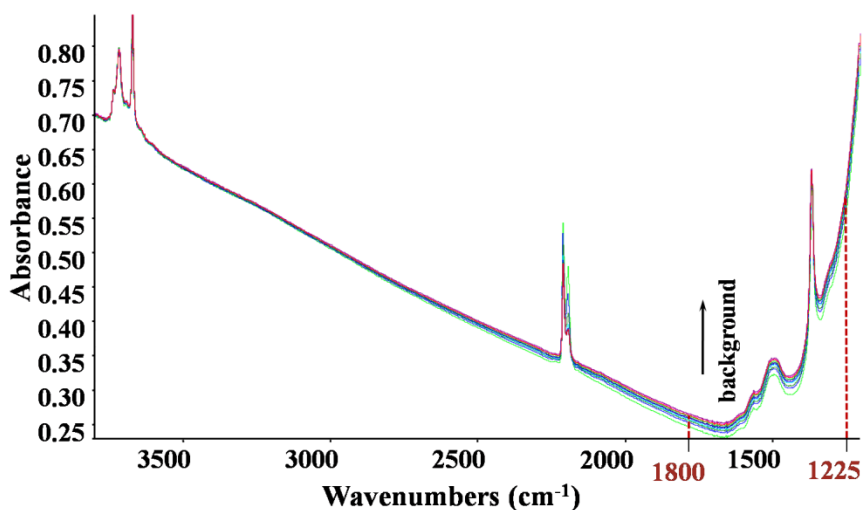
Как уже было упомянуто ранее, количество центров адсорбции, соответствующих пяти-координированным центрам адсорбции CO Ti<sup>4+</sup> значительно превышает таковое для четырех-координированных центров. Для оценки этих количеств была построена изотерма адсорбции CO для каждой из полос поглощения путём разделения полос. Тогда знание эффективной площади образца, коэффициента экстинкции адсорбированного CO для высокочастотной и низкочастотной компонент, а также параметр аппроксимации «А» позволяет определить искомое количество центров на единицу площади адсорбента (S):  
для полосы при 2210 см<sup>-1</sup> S=0.2·10<sup>13</sup>,  
для полосы при 2193 см<sup>-1</sup> S=1.1·10<sup>13</sup>.

Можно сделать вывод, что количество центров, дающих вклад в высокочастотную компоненту, на порядок меньше этого количества, соответствующего низкочастотной компоненте, что подтверждает правильность отнесения построенной на *Рисунке 3.2* изотермы адсорбции CO к изотерме ленгмюровского типа.

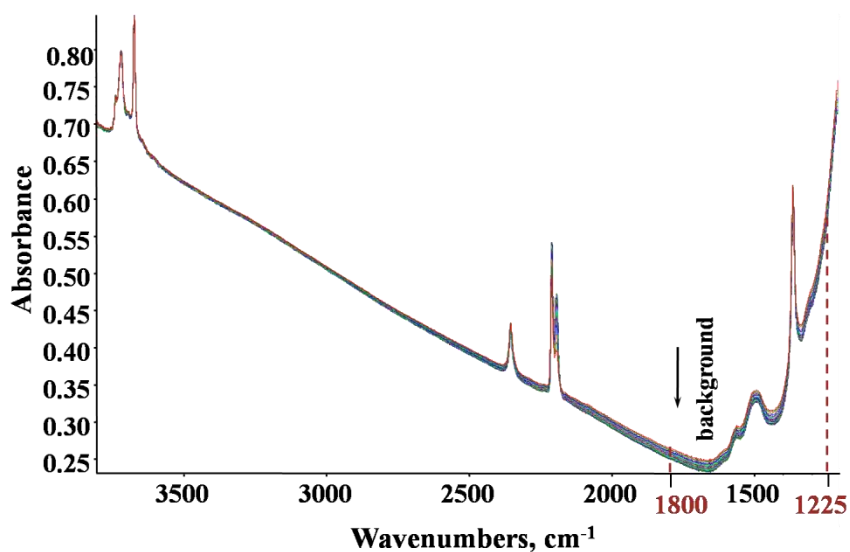
### 3.2. Исследование процессов в системе $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$ при облучении УФ светом

На Рисунках 3.4 (а, б) продемонстрированы оригинальные ИК спектры ( $1200\div 4000\text{ см}^{-1}$ ) системы  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  при давлении  $\text{CO}$ , равном 3.678 Торр, во время воздействия УФ света с длиной волны 365 нм. Время облучения системы  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  было подобрано таким образом, чтобы, с одной стороны, в системе установилось квазистационарное равновесие, с другой стороны, термический эффект УФ света на систему был минимален. В результате дополнительных испытаний время облучения было выбрано равным 30 секундам.

Было установлено, что при облучении в спектрах наблюдаются изменение интенсивности полос поглощения адсорбированных молекул  $\text{CO}$ , а также изменения фона в области ниже  $2500\text{ см}^{-1}$ . Образования новых полос в спектрах не наблюдается.



а



б

Рисунок 3.4. Эволюция ИК спектров, зарегистрированных *in situ* при УФ облучении системы  $TiO_2-CO_g$  в течение 30 с (а) и после прекращения облучения в течение 70 с (б). Равновесное давление адсорбата равно 3.678 Торр. Интенсивность УФ излучения равна  $90 \text{ мВт/см}^2$

Рассмотрим эволюцию полос поглощения адсорбированного СО, представленную на Рисунке 3.5, во время и после УФ облучения системы. Видно, что под воздействием УФ облучения интенсивность полос СО уменьшается со временем, что говорит об уменьшении количества адсорбированных молекул (Рисунок 3.5 (а)), в то же время прекращение облучения приводит к восстановлению интенсивностей полос, что свидетельствует о восстановлении количества адсорбированных молекул на поверхности (Рисунок 3.5 (б)). Учитывая отсутствие образования новых поверхностных соединений, уменьшение интенсивности полос адсорбированного СО будем в дальнейшем рассматривать как процесс фотостимулированной десорбции молекул СО с поверхности  $TiO_2$ , а восстановление интенсивности полосы- как процесс ре-адсорбции молекул СО.

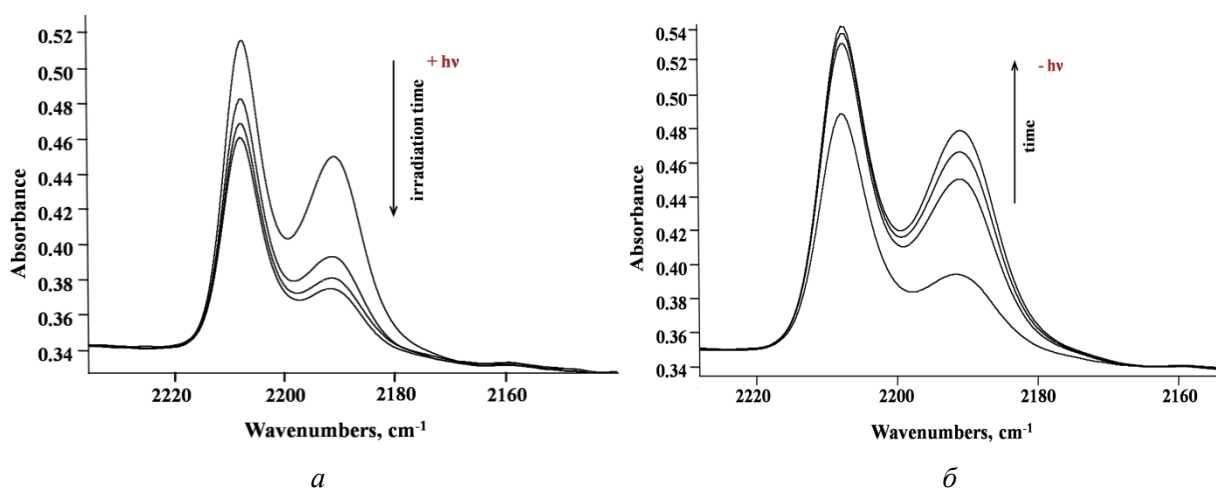


Рисунок 3.5. Изменение полос поглощения СО во время (а) и после (б) облучения системы  $TiO_2-CO_g$ . Общее время УФ облучения- 30 с, время после облучения- 70с. Равновесное давление адсорбата равно 3.678 Торр. Интенсивность УФ излучения равна  $90 \text{ мВт/см}^2$

Для описания рассматриваемых процессов была построена кинетическая зависимость изменения количества  $CO_{ads}$  в системе  $TiO_2-CO_g$  в экспериментальном цикле «УФ облучение, 30 с - темнота, 70 с». Определение количества адсорбированных молекул подробно описано в Главе 2. Полученная зависимость представлена на Рисунке 3.6. На ней можно выделить две области: область I, соответствующая процессу фотостимулированной десорбции молекул СО и область II, соответствующая процессу ре-адсорбции этих молекул после прекращения облучения.

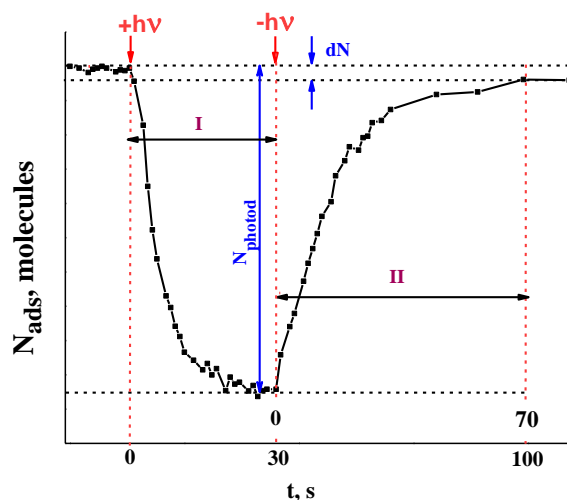


Рисунок 3.6. Кинетическая зависимость изменения количества адсорбированных молекул CO во время и после УФ облучения системы  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  при равновесном давлении адсорбата 3.678 Торр ( $3 \cdot 10^{16}$  молекул) и интенсивности УФ излучения  $90 \text{ мВт/см}^2$  ( $2 \cdot 10^{17}$  фотонов)

Наряду с изменениями в интенсивностях полос адсорбированного CO в системе  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  в ходе экспериментального цикла «УФ облучение, 30 с - темнота, 70 с» в спектральной области ИК спектра ниже  $2500 \text{ см}^{-1}$  наблюдалось также изменение фонового поглощения. Имело место увеличение поглощения при УФ облучении системы  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$ , в то время как при прекращении облучения наблюдался обратный процесс уменьшения фонового поглощения (см. Рисунок 3.4). Облучение системы УФ светом с длиной волны короче 385 нм соответствует фотовозбуждению диоксида титана (анатаз) в области его собственного поглощения. Ранее было продемонстрировано, что подобное увеличение фона в ИК спектре диоксида титана происходит благодаря присутствию свободных электронов, что наблюдается в восстановленных образцах  $\text{TiO}_2$ , в том числе в результате его фотовозбуждения [34]. Таким образом, изменение фонового поглощения в спектрах системы в ходе экспериментального цикла можно связать с присутствием именно фотосгенерированных свободных электронов.

Для описания изменения фонового поглощения были выбраны два значения частоты при  $1225 \text{ см}^{-1}$  и  $1800 \text{ см}^{-1}$ , что связано с отсутствием полос поглощения каких-либо поверхностных или объемных соединений в этих спектральных областях (Рисунок 3.4). Анализ поглощения в разностных спектрах позволил построить кинетические зависимости изменения фона в ходе одного экспериментального цикла на выбранных частотах. Полученные зависимости представлены на Рисунке 3.7.



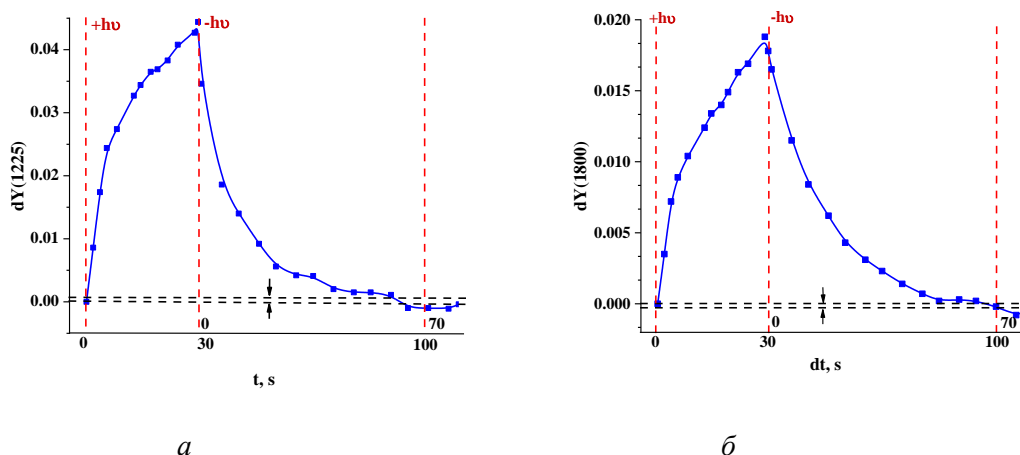


Рисунок 3.7. Зависимость изменения фона в точках  $1225\text{ см}^{-1}$  (а) и  $1800\text{ см}^{-1}$  (б) в ходе экспериментального цикла «УФ облучение, 30 с - темнота, 70 с» для системы  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  при интенсивности света  $90\text{ мВт/см}^2$  и равновесном давлении адсорбата  $3.678\text{ Торр}$

Видно, что изменения поглощения фона при  $1225\text{ см}^{-1}$  и  $1800\text{ см}^{-1}$  и изменения количества молекул адсорбированного СО происходят одновременно. Облучение системы приводит к уменьшению количества молекул СО на поверхности (Рисунок 3.6), в то же время наблюдается увеличение фона в связи с появлением свободных электронов (Рисунок 3.7). При прекращении облучения интенсивность полос поглощения начинает восстанавливаться, поглощение фона в это время также восстанавливается.

Кинетические кривые изменения количества адсорбированных молекул, соответствующего процессам I и II (Рисунок 3.6), были аппроксимированы экспоненциальными зависимостями, имеющие следующий вид:

$$N_{\text{ads}} - N_{\text{ads}}^0 = \pm N_{\text{ads}}^{t \rightarrow \infty} \exp\left(\frac{\pm t}{\tau}\right), \quad (3.8)$$

где  $N_{\text{ads}}^0 = 3 \cdot 10^{16}$  адсорбированных молекул СО при равновесном давлении  $3.678\text{ Торр}$ ,  $N_{\text{ads}}^{t \rightarrow \infty}$  - это количество адсорбированных (для процесса I) либо ре-адсорбированных (для процесса II) молекул на бесконечном времени,  $\tau$  - характерные времена процессов I ( $\tau_d$ ) или II ( $\tau_g$ ). Аналогичным образом была описана кинетика адсорбции молекул СО на поверхности диоксида титана, полученная для системы  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  в темноте при том же равновесном давлении адсорбата ( $3.721\text{ Торр}$ ), что и рассматриваемые процессы в экспериментальном цикле «УФ облучение, 30 с - темнота, 70 с». Кривые аппроксимации кинетических данных для всех перечисленных выше процессов представлены на Рисунке 3.8.

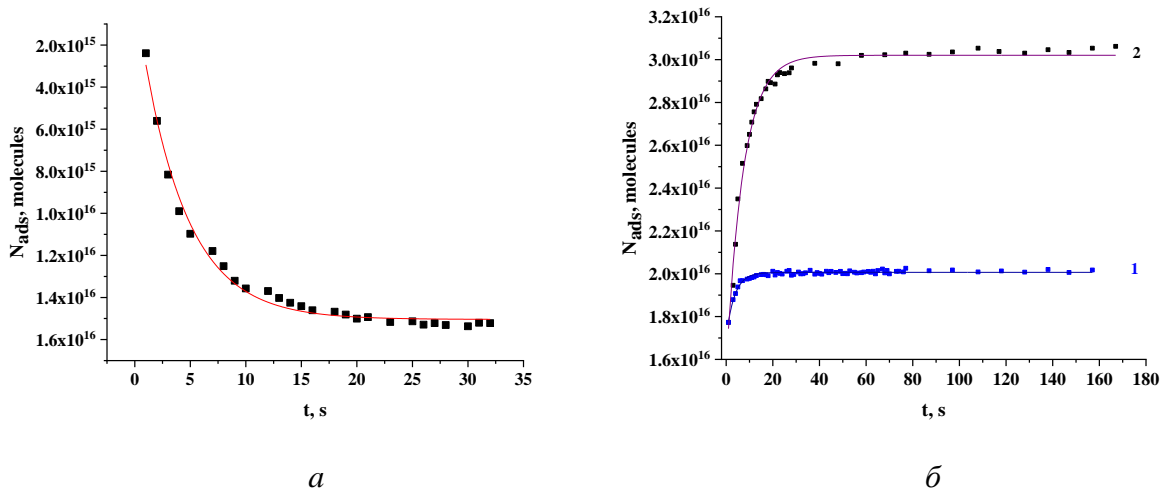


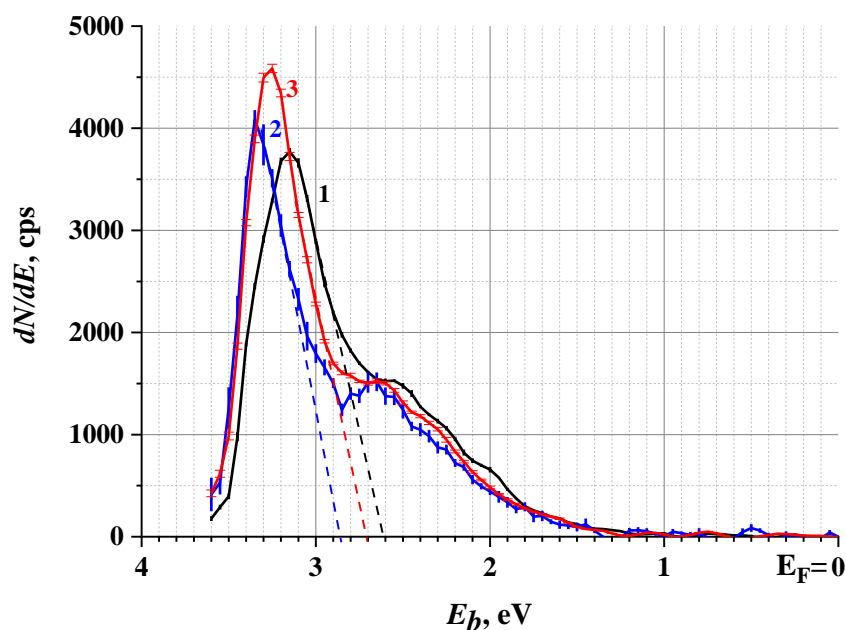
Рисунок 3.8. Аппроксимация экспериментальных кривых: (а) для процесса фотостимулированной десорбции молекул СО, (б) для процессов ре-адсорбции СО после прекращения облучения (2) и для адсорбции молекул СО в темноте (1). Равновесное давление адсорбата для обоих процессов  $\sim 3.7$  Торр

Результаты аппроксимации кинетических зависимостей для процессов, протекающих в системе  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  в экспериментальном цикле «УФ облучение, 30 с - темнота, 70 с» и адсорбции молекул СО в темноте, представлены в *Таблице 2*. Значения эффективных времён для рассматриваемых процессов I и II составляют единицы секунд, что соответствует временам не электронных, а молекулярных процессов, протекающих в исследуемой системе как результат «быстрых» электронных процессов. Это означает, что электронные процессы сдвигают адсорбционно-десорбционное равновесие в сторону десорбции при УФ облучении и в сторону адсорбции при прекращении воздействия УФ света.

Таблица 2. Параметры кинетических зависимостей для процессов, протекающих в системе  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  в экспериментальном цикле «УФ облучение, 30 с – темнота, 70 с» и адсорбции молекул СО в темноте, полученные при аппроксимации экспоненциальной функцией (3.9) (кривые аппроксимации представлены на Рисунке 3.8)

Параметр аппроксимации	Процесс		
	фотостимулированная десорбция (процесс I)	ре-адсорбция (процесс II)	адсорбция в темновых условиях
$N_{\text{ads}}^{t \rightarrow \infty} \cdot 10^{16}$ , молекул	$1.55 \pm 0.05$	$1.46 \pm 0.04$	$0.30 \pm 0.01$
$\tau$ , с	$4.1 \pm 0.2$	$7.3 \pm 0.3$	$3.6 \pm 0.2$
adj- $R^2$	0.989	0.988	0.954

В процессе фотовозбуждения полупроводника в области его собственного поглощения изменяется положение квазиуровня Ферми носителей. Для исследования положения потолка валентной зоны (VB) и уровня Ферми в исследуемом образце диоксида титана были проанализированы данные ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), которые представлены на *Рисунке 3.9*. Данные получены и предоставлены доцентом кафедры Фотоники, кандидатом ф.-м.н. Михайловым Р.В.



*Рисунок 3.9.* УФЭС спектры образца TiO<sub>2</sub> (1)- в вакууме после термообработки в кислороде, (2)- после УФ облучения в течение 100 с в вакууме, (3)- после УФ облучения в течение 100 с в присутствии газообразного СО (1 Торр) [35]

УФЭС спектры были получены для различных состояний образца: (1) для образца TiO<sub>2</sub> в начальном состоянии (после термообработке в кислороде при 500°C) в вакууме, (2) для образца TiO<sub>2</sub> в состоянии (1) после УФ облучения в вакууме, (3) для образца TiO<sub>2</sub> в состоянии (1) после УФ облучения в присутствии СО (1 Торр). Из рисунка видно, что УФ облучение образца в вакууме вызывает сдвиг спектра в сторону больших энергий, вместе с тем меняется наклон самого пика. Это связано с заполнением электронами мелких ловушек на поверхности, в результате чего валентная зона и зона проводимости смещаются относительно уровня Ферми вниз. Наглядно данный эффект иллюстрируют энергетические диаграммы на *Рисунке 3.10*.

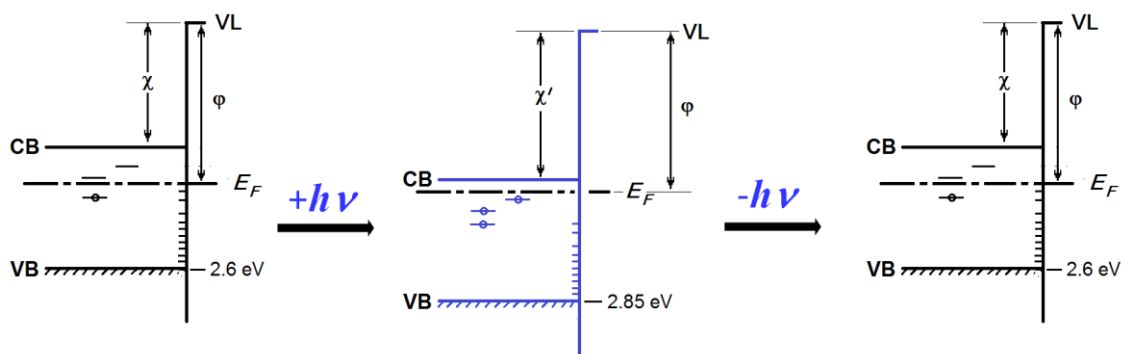


Рисунок 3.10. Изменения в энергетической диаграмме диоксида титана в процессе его облучения ультрафиолетом в течение 100 с, а также после прекращения облучения. Здесь СВ-зона проводимости, VB- валентная зона, VL- уровень вакуума,  $E_F$ - уровень Ферми,  $\chi$ - сродство к электрону,  $\phi$ - термическая работа выхода [35]

Из представленных диаграмм видно, что упомянутое выше смещение спектра при фотовозбуждении образца составляет 0.25 эВ. Отметим то, что через время после облучения образца в вакууме наблюдался обратный сдвиг спектра на ту же величину. Таким образом, полученные данные УФЭС спектроскопии показали, что положение уровня Ферми в диоксиде титана изменяется под воздействием УФ облучения.

При рассмотрении системы  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  можно предположить, что изменение именно положения уровня Ферми в диоксиде титана приводит к изменению его адсорбционной способности, что ведет к смещению адсорбционно-десорбционного равновесия: во время УФ облучения в сторону десорбции, после прекращения УФ облучения в сторону адсорбции молекул CO. Это наблюдение хорошо согласуется с одним из постулатов электронной теории катализа Ф.Ф. Волькенштейна. Это постулат гласит, что «адсорбционная способность поверхности по отношению к молекулам данного сорта, т.е. общее число N молекул этого сорта, удерживаемых на единице поверхности, или степень заполнения поверхности  $\theta$  в условиях равновесия с газовой фазой оказывается зависящей от положения уровня Ферми. Перемещением уровня Ферми можно менять адсорбционную способность поверхности» [36].

Для тестирования обратимости наблюдаемого явления в системе  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  был проведен эксперимент с повторением экспериментального цикла «УФ облучение, 30 с - темнота, 70 с» 30 раз. Полученные *in situ* ИК спектроскопические данные были проанализированы и построены кинетические зависимости изменения количества адсорбированных молекул CO для всех циклов. На Рисушке 3.11 представлены полученные кинетические зависимости для трех циклов в начале, середине и конце эксперимента.

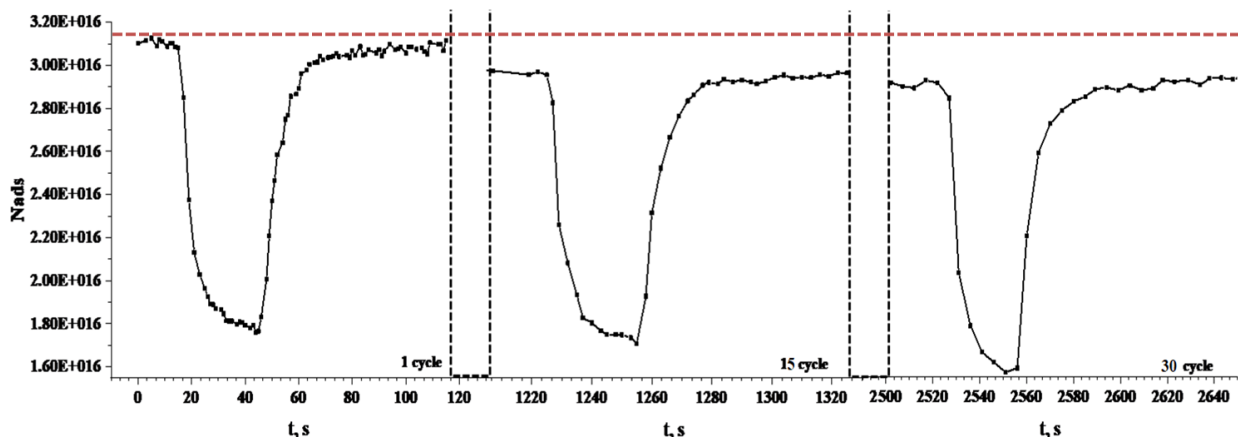


Рисунок 3.11. Кинетические зависимости изменения количества адсорбированных молекул CO в первом, пятнадцатом и последнем циклах «УФ облучение, 30 с - темнота, 70 с» для системы  $TiO_2-CO_g$ . Длительность одного цикла составляет 100 сек, время облучения- 30 сек, время регистрации после прекращения облучения- 70 сек. Временной интервал между представленными циклами составляет 20 мин. Начальное равновесное давление адсорбата  $\sim 3.7$  Торр. Интенсивность действующего УФ света  $90 \text{ мВт/см}^2$ . Пунктирная линия показывает начальное количество адсорбированных молекул

Следует отметить, что максимальное количество десорбированных в каждом цикле молекул остаётся примерно одинаковым в пределах погрешности:  $(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{16}$  молекул. В то же время с увеличением номера цикла накапливается необратимость количества молекул, которые ре-адсорбируются после прекращения воздействия света, то есть не все молекулы, которые десорбировались с поверхности по время воздействия УФ света на систему, адсорбировались обратно на поверхность после прекращения воздействия, даже спустя время.

Для процессов фотостимулированной десорбции молекул CO (процесс I) и последующей ре-адсорбции молекул CO (процесс II) (см. Рисунок 3.6) для циклов, представленных на Рисунке 3.11, была найдены значения эффективных времён рассматриваемых процессов,  $\tau_d$  для десорбции CO и  $\tau_g$  для ре-адсорбции, используя параметры аппроксимации кинетических зависимостей экспоненциальными функциями вида (3.8).

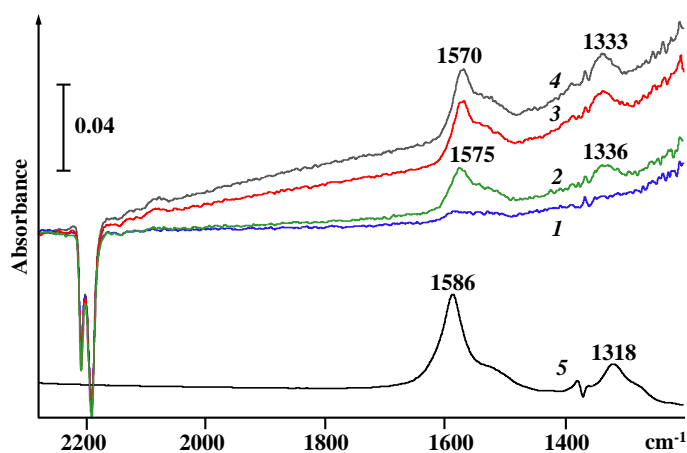
Таблица 3. Эффективные времена процессов фотостимулированной десорбции молекул CO (процесс I) и последующей ре-адсорбции молекул CO (процесс II) для различных циклов

Номер цикла	$\tau \pm \Delta\tau, \text{ с}$	
	фотостимулированная десорбция (процесс I)	ре-адсорбция (процесс II) адсорбция

1	$6.0 \pm 0.5$	$6.9 \pm 0.4$
15	$3.9 \pm 0.4$	$5.7 \pm 0.5$
30	$4.1 \pm 0.4$	$6.1 \pm 0.2$

Очевидно, что процесс ре-адсорбции протекает медленнее, вместе с тем в пределах погрешности с ростом номера цикла каждый из рассматриваемых процессов протекает быстрее.

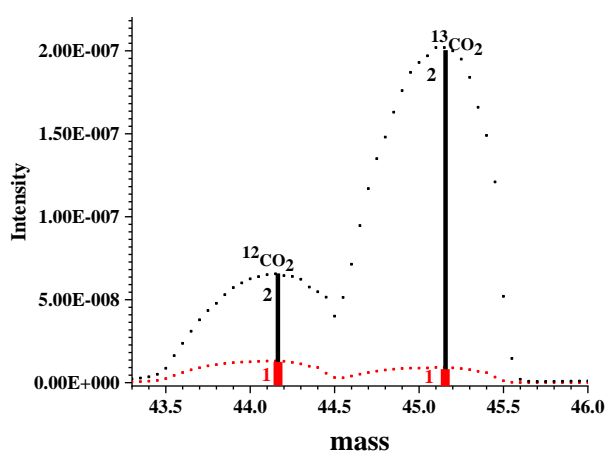
Анализ *in situ* ИК спектров при проведении экспериментов по многократному действию УФ облучения на систему  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  показал, что с номером цикла, то есть с увеличением времени облучения системы, в спектрах образца появляются слабые полосы в области  $1250\div 1600\text{ см}^{-1}$ . Соответствующие разностные ИК спектры в данной области при комнатной температуре представлены на *Рисунке 3.12*. Появление полос при  $1336\text{ см}^{-1}$  и  $1575\text{ см}^{-1}$ , относящимся к симметричному ( $\nu_s$ ) и асимметричному ( $\nu_{as}$ ) колебаниям бидентатных бикарбонатов [10] становятся отчётливо выраженными после четвёртого цикла. В схожем эксперименте с использованием изотомера  $^{13}\text{CO}$  полосы образующихся изотопных карбонатов сдвинуты в низкочастотную область и наблюдаются соответственно при  $1300\text{ см}^{-1}$  и  $1520\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что после однократного проведения цикла «УФ облучение, 30 с - темнота, 70 с» образование карбонатов не наблюдалось.



*Рисунок 3.12.* Изменение полос поглощения карбонатов после первого (1), четвёртого (2), пятнадцатого (3) и тридцатого (4) циклов. Представленные спектры зарегистрированы при комнатной температуре и являются результатами вычитания спектра образца до облучения из

спектра образца после облучения. Спектр  $TiO_2$  в окисленном состоянии с адсорбированным на поверхности при комнатной температуре  $CO_2$  показан для сравнения [35]

Методом масс-спектрометрии был проведен анализ газовой фазы в реакционном объеме до облучения и после УФ облучения системы  $TiO_2-CO_g$ . Результаты анализа показали присутствие  $CO_2$  в газовой фазе после проведения реакции. Использование изотопомера  $^{13}CO$  подтвердило сделанный вывод об образовании  $CO_2$  в ходе УФ облучения системы. На *Рисунке 3.13* представлены масс-спектры для системы  $TiO_2-^{13}CO_g$ , зарегистрированные до и после её облучения ультрафиолетом в течение трёх часов.



*Рисунок 3.13. Масс-спектр газовой фазы для системы  $TiO_2-^{13}CO_g$  1- до облучения и 2- после прекращения облучения ультрафиолетом в течение трёх часов*

Таким образом, можно сделать вывод, что образование  $CO_2$  с выделением в газовую фазу может приводить к обеднению поверхности диоксида титана по кислороду, а накопление образующегося в газовой фазе  $CO_2$  со временем приводит к адсорбции молекул  $CO_2$  на поверхности в виде карбонатов, что подтверждается данными ИК спектроскопии.

Анализ фонового поглощения при  $1225\text{ см}^{-1}$  и  $1800\text{ см}^{-1}$  показал аналогичный характер его изменения в циклах тому, что представлено на *Рисунке 3.7*, а именно увеличение фонового поглощения при УФ облучении и его спад со временем после прекращения облучения. После проведения всех 30 экспериментальных циклов (суммарное время воздействия УФ света на образец было  $\sim 15$  минут) после хранения образца в темноте длительное время фоновое поглощение в спектре в области ниже  $2500\text{ см}^{-1}$  восстанавливается до первоначальных значений (до облучения). В тоже время при длительном облучении образца (3 часа) фоновое поглощение не восстанавливается до

первоначального, что указывает на изменение состояния диоксида титана, а именно увеличение степени его восстановленности, что связано с присутствием свободных электронов, как отмечалось в работах [34, 37]. В пользу этого утверждения свидетельствуют и другие наши данные.

Так при увеличении номера цикла наблюдается сдвиг полос поглощения карбонатов, при этом разница между частотами симметричного и асимметричного колебаний уменьшается (*Рисунок 3.12*). Согласно литературным данным [38], где исследовались спектры адсорбированного  $\text{CO}_2$  на диоксиде титана с различной степенью его восстановленности, такое поведение полос поглощения карбонатов связано с увеличением степени восстановления. В связи с этим наблюдаемый нами в ИК спектрах диоксида сдвиг полос поглощения образующихся карбонатов можно рассматривать как индикатор состояния диоксида титана.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был проведен анализ состояния образцов диоксида титана до и после проведения УФ облучения в атмосфере монооксида углерода. РФЭС спектры  $\text{O}1s$  для образца в окисленном состоянии (после термовакуумной обработки в кислороде) до облучения и для образца после воздействия на него облучения в присутствии газообразного  $\text{CO}$  в течение 10 часов представлены на *Рисунке 3.14*. В полученных спектрах можно выделить несколько компонент: компонента при 530.2 эВ, приписываемая решётчному кислороду  $\text{O}^{2-}$ , компонента при 531.8 эВ, относящаяся к дефектному кислороду  $\text{O}^-$ , компонента при 533.0 эВ, относящаяся к кислороду присутствующих на поверхности  $\text{OH}$  групп [39]. Наличие дефектных кислородов типа  $\text{O}^-$  на поверхности  $\text{TiO}_2$  после проведения фотопроцесса по сравнению с поверхностью диоксида титана в начальном состоянии указывает на восстановление его поверхности в ходе реакции. На это указывает изменение его первоначального белого цвета на сероватый, который не исчезает даже при выносе образца из реактора на воздух. Следует отметить, что в РФЭС спектре  $\text{Ti}2p$  для поверхности выше перечисленных образцов изменений не наблюдается.



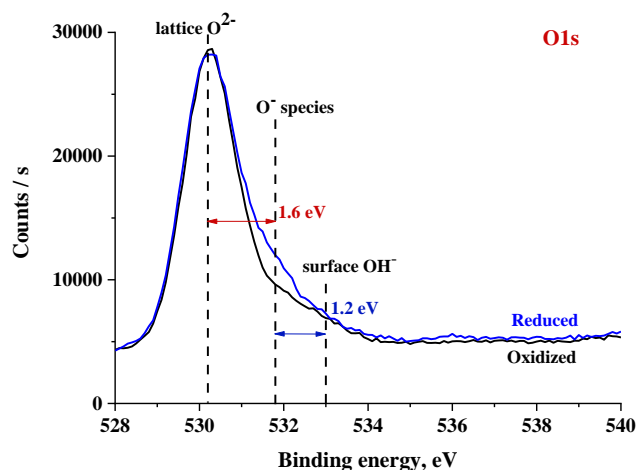


Рисунок 3.14. РФЭС спектр  $O1s$  для образцов  $TiO_2$  в окисленном состоянии (чёрный спектр) и после воздействия УФ облучения в присутствии газообразного  $CO$  (синий спектр)

После электронной релаксации в полупроводнике избыточные электроны могут быть захвачены на электронных центрах с образованием  $Ti^{3+}$ . Согласно закону сохранения заряда количество образовавшихся центров  $Ti^{3+}$  равно количеству образовавшихся молекул  $CO_2$  [40-42]. Следовательно, увеличение концентрации центров  $Ti^{3+}$  приводит к равному уменьшению концентрации центров  $Ti^{4+}$ :  $\Delta[Ti^{3+}] = [CO_2] = \Delta[Ti^{4+}]$ . Таким образом, некоторое количество центров  $Ti^{3+}$  не будет восстанавливаться до исходного состояния после каждого цикла из-за побочной реакции взаимодействия  $CO$  с поверхностными дырочными центрами. Поскольку значение величины  $\tau$  зависит от количества адсорбционных центров  $Ti^{4+}$ , то процесс адсорбции  $CO$  после прекращения облучения протекает медленнее, чем данный процесс до воздействия облучения (см. Таблицу 1).

Необратимость вышеописанного процесса также подтверждается данными УФЭС спектроскопии (Рисунок 3.9). После УФ облучения образца  $TiO_2$  в присутствии газообразного  $CO$  в течение 100 с спектр (3) сдвигается в сторону меньших энергий по отношению к спектру образца, зарегистрированному после УФ облучения в вакууме (2). Более того, высота пика (3) больше, а наклон левой части данного пика (3) не меняется после прекращения облучения, в то же время для пика, соответствующего образцу без  $CO$ , характерно изменение наклона как в ходе его возбуждения УФ, так и при возвращении образца в исходное состояние после прекращения возбуждения. Согласно наблюдаемым спектрам изменения в энергетической диаграмме образца  $TiO_2$ , при его облучении в присутствии газообразного  $CO$  схематично представлены на Рисунке 3.15.

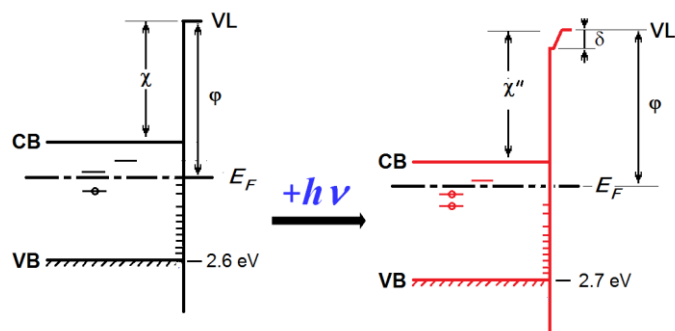


Рисунок 3.15. Изменения в энергетической диаграмме диоксида титана после его облучения ультрафиолетом в течение 100 с в присутствии газообразного СО. Здесь СВ- зона проводимости, VB- валентная зона, VL- уровень вакуума,  $E_F$ - уровень Ферми,  $\chi$ - сродство к электрону,  $\phi$ - термическая работа выхода,  $\delta$ - дипольная составляющая работы выхода [35]

В результате облучения положение потолка валентной зоны смещается на 0.1 эВ. Данное смещение объясняется захватом фотосгенерированных электронов ловушками. Более того, образование более прочных форм адсорбции (хемосорбции), таких как карбонаты, приводит к изменению состояния поверхности, что, в свою очередь, ведёт к изменению термической работы выхода ( $\phi$ ) в связи с появлением дипольной компоненты ( $\delta$ ). Данное влияние химической модификации поверхности в процессе хемосорбции или поверхностной реакции на величину  $\phi$  было описано ранее в работах [14,20,43]. Таким образом, относительно медленная побочная реакция фотоокисления СО приводит к образованию сильно-связанных карбонатных соединений на поверхности  $TiO_2$  и к необратимому перераспределению электронных состояний, вызывающему изменения как химических, так и физических свойств поверхности  $TiO_2$ .

На основании экспериментальных данных, полученных различными методами, нами предложен возможный механизм наблюдаемых в системе  $TiO_2-CO_g$  процессов при воздействии на нее УФ облучения.

При напуске газообразного СО в системе  $TiO_2-CO_g$  со временем устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие, которое описывается следующим выражением:

$$Ti^{4+} + CO \rightleftharpoons Ti^{4+} \cdots CO. \quad (3.9)$$

При облучении системы  $TiO_2-CO_g$  УФ светом, соответствующим по энергии фотовозбуждению диоксида титана в области его собственного поглощения, происходит генерация фотоносителей, электронов и дырок:



Сгенерированные носители в дальнейшем захватываются поверхностными активными центрами, что описывается стадиями активации и деактивации электронных

Ti<sup>4+</sup> и дырочных O<sub>s</sub><sup>2-</sup> центров:



Повышение положения уровня Ферми и появление свободных электронов приводит к уменьшению адсорбционной способности полупроводника. Мы предположили, что захват фотоэлектрона катионом Ti<sup>4+</sup> в адсорбционном комплексе Ti<sup>4+</sup>...CO приводит к уменьшению электроноакцепторной способности поверхностного центра, в результате чего равновесие (3.9) сдвигается в сторону десорбции молекул CO:



После прекращения УФ облучения происходит рекомбинации носителей, и количество центров Ti<sup>4+</sup>, доступных для адсорбции, восстанавливается, при этом наблюдается адсорбция того количества молекул CO, которое десорбировалось с поверхности в ходе облучения системы TiO<sub>2</sub>-CO<sub>g</sub>. Адсорбционно-десорбционное равновесие (3.9) смещается в сторону адсорбции.

Наряду с протеканием вышеописанных процессов, происходит побочная реакция окисления CO поверхностным кислородом, аналогично первой стадии механизма Марсаван-Кревелена [44], хорошо описывающего, например, реакцию фотоокисления CO на поверхности TiO<sub>2</sub>, допированного золотом [45]:



При фотосорбции молекул CO на центры O<sub>s</sub><sup>2-</sup> с захваченной дыркой может происходить окисление CO до CO<sub>2s</sub><sup>-</sup>, в результате десорбции молекулы CO<sub>2</sub> образуются положительно заряженные вакансии. Вместе с тем поверхностный комплекс CO<sub>2s</sub><sup>-</sup> может участвовать в захвате фотоэлектронов с образованием нейтральной анионной вакансии и десорбции молекул CO<sub>2</sub>. Образование газообразного CO<sub>2</sub> схематически можно представить следующими стадиями:



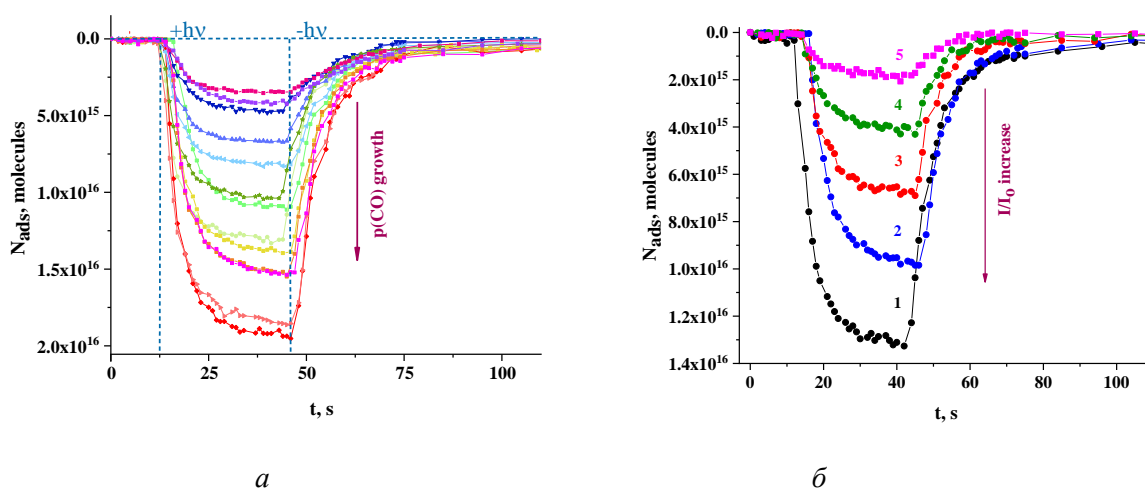
Фотодесорбция CO (3.13) как фотопроект, конкурирующий с фотодесорбцией CO<sub>2</sub> (3.18, 3.19) и фотостимулированной десорбцией CO, адсорбированного на центрах Ti<sup>4+</sup> (3.15) указывает на возможную активность данного соединения в другом механизме, схожим с механизмом процесса фотоокисления молекул H<sub>2</sub> и CO фотосорбированным кислородом, эффективность которого конкурирует с эффективностью процесса фотодесорбции [42, 46].

Наблюдающееся образование поверхностных карбонатов происходит при взаимодействии молекул  $\text{CO}_2$ , находящихся в газовой фазе с поверхностными кислородными центрами  $\text{O}_s^{2-}(\text{O}_s^-)$ :



### 3.3. Исследование кинетики процессов в системе $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$ при облучении УФ светом

На *Рисунке 3.16* представлены кинетические зависимости изменения количества адсорбированных молекул в процессе УФ облучения системы  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  в области собственного поглощения  $\text{TiO}_2$  в течение 30 с, а также через 70 с после прекращения облучения. Можно сделать вывод, что при постоянной интенсивности УФ облучения чем большее количество предварительно адсорбированных молекул  $\text{CO}$  (давление  $\text{CO}$ ) находится на поверхности, тем большее их количество фотодесорбируется в процессе облучения (*Рисунок 3.16 (а)*). Для случая же постоянного покрытия  $\text{CO}$  (*Рисунок 3.16 (б)*) большему количеству фотодесорбированных молекул соответствует большая относительная интенсивность УФ облучения. В дальнейшем для анализа процессов десорбции  $\text{CO}$  и его ре-адсорбции стадии I и II будут рассматриваться отдельно.



*Рисунок 3.16.* Кинетические зависимости изменения количества адсорбированных молекул для (а) разных давлений исследуемого адсорбата в диапазоне  $0.087\div 5.960$  Торр при УФ облучении светом с максимальной интенсивностью ( $90 \text{ мВт/см}^2$ ) в течение 30 с и после прекращения облучения, а также для (б) давления  $\text{CO}$   $3.94$  Торр при разных значениях  $I/I_0$ , равных  $0.84$  (1),  $0.55$  (2),  $0.357$  (3),  $0.21$  (4),  $0.1$  (5)

Для анализа каждый из рассматриваемых процессов будет также аппроксимироваться функцией вида (3.8):  $N_{\text{ads}} - N_{\text{ads}}^0 = \pm N_{\text{ads}}^{t \rightarrow \infty} \exp\left(\frac{\pm t}{\tau}\right)$ , где  $N_{\text{ads}}^0$  соответствует количеству предварительно адсорбированных на поверхность  $\text{TiO}_2$  молекул  $\text{CO}$  при определённом давлении адсорбата,  $N_{\text{ads}}^{t \rightarrow \infty}$  - количество адсорбированных либо ре-адсорбированных молекул на бесконечном времени,  $\tau$  - характерные времена процессов I или II.

Для исследования процесса фотостимулированной десорбции  $\text{CO}$  на поверхности  $\text{TiO}_2$ , были изучены зависимости изменения величины начальных скоростей процесса I

( $r_{od}$ ) от количества адсорбированных молекул ( $N_{ads}$ ) в пределах давления адсорбата  $0.087 \div 5.960$  Торр и от относительной интенсивности облучающего ультрафиолетового света ( $I/I_0$ , где  $I_0=90$  мВт/см<sup>2</sup>) для трех покрытий:  $4 \cdot 10^{15}$  молекул,  $2 \cdot 10^{16}$  молекул,  $3 \cdot 10^{16}$  молекул при равновесных давлениях CO, равных 0.10 Торр, 1.44 Торр и 3.94 Торр соответственно. В *Таблице 3* представлены рассчитанные величины  $N_{ads}$  диапазоне давлений  $0.087 \div 5.960$  Торр и соответствующие им значения начальных скоростей процесса I.

*Таблица 3. Рассчитанные значения параметров для процесса фотостимулированной десорбции CO при комнатной температуре при изменении покрытия CO в диапазоне давлений адсорбата  $0.087 \div 5.960$  Торр*

$p \pm dp$ , Torr		$N_{ads} \pm dN_{ads}$ , молекул		$N_{ads}^{t_{irr} \rightarrow \infty} \pm \Delta N_{ads}^{t_{irr} \rightarrow \infty}$ , молекул		$\tau_d \pm d\tau_d$ , с		$r_{od} \pm dr_{od}$ , молекул/с	
0.087	0.005	4.6E+15	3E+14	4.39E+15	9E+13	5.5	0.2	8.0E+14	4E+13
0.190	0.010	6.3E+15	4E+14	5.7E+15	2E+14	5.9	0.3	9.63E+15	8E+13
0.390	0.020	8.9E+15	6E+14	7.4E+15	1E+14	4.8	0.2	1.56E+15	8E+13
0.710	0.040	1.2E+16	8E+14	9.5E+15	3E+14	4.8	0.2	2.0E+15	2E+14
1.430	0.003	1.8E+16	1E+15	1.02E+16	3E+14	4.1	0.2	2.5E+15	2E+14
1.925	0.004	2.0E+16	1E+15	1.16E+16	2E+14	4.5	0.2	2.3E+15	2E+14
2.416	0.005	2.2E+16	1E+15	1.31E+16	2E+14	3.5	0.2	3.8E+15	2E+14
2.935	0.006	2.5E+16	2E+15	1.55E+16	4E+14	4.1	0.2	3.7E+15	3E+14
3.638	0.007	3.2E+16	2E+15	1.52E+16	5E+14	4.0	0.2	3.8E+15	3E+14
4.132	0.008	3.5E+16	2E+15	1.72E+16	4E+14	4.6	0.2	3.7E+15	2E+14
4.930	0.010	3.6E+16	2E+15	2.27E+16	4E+14	4.1	0.1	5.5E+15	3E+14
5.960	0.010	3.8E+16	2E+15	1.98E+16	4E+14	4.3	0.2	4.6E+15	3E+14

Следует отметить, что эффективное время десорбции незначительно уменьшается с увеличением покрытия CO. Наглядно данная таблица проиллюстрирована на *Рисунке 3.17*.

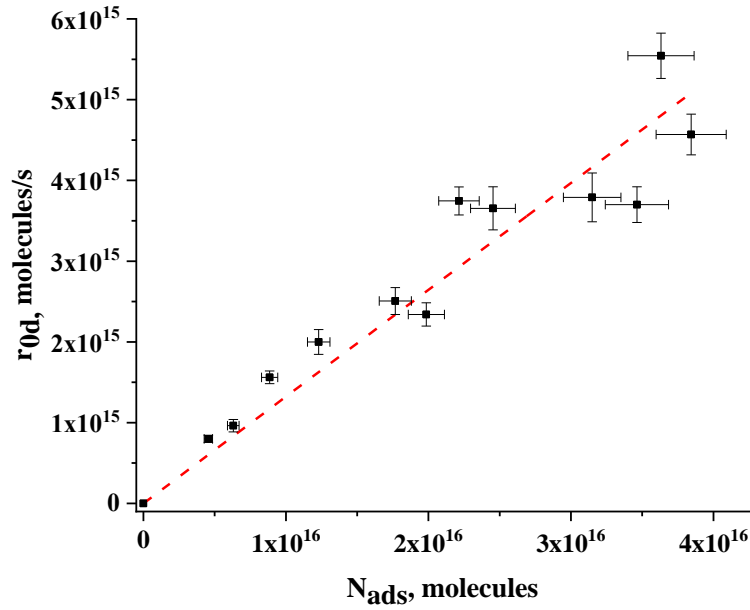


Рисунок 3.17. Зависимость начальной скорости фотостимулированной десорбции CO при комнатной температуре от покрытия CO для исследуемого диапазона давлений 0.087÷5.960 Торр

Можно сделать вывод о том, что начальная скорость процесса I зависит от количества предварительно адсорбированных молекул CO на поверхности и растет с его увеличением, причем тенденция изменения данного параметра близка к линейной, что было подтверждено полученным коэффициентом аппроксимации линейной зависимостью  $R^2_{adj} = 0.97$ .

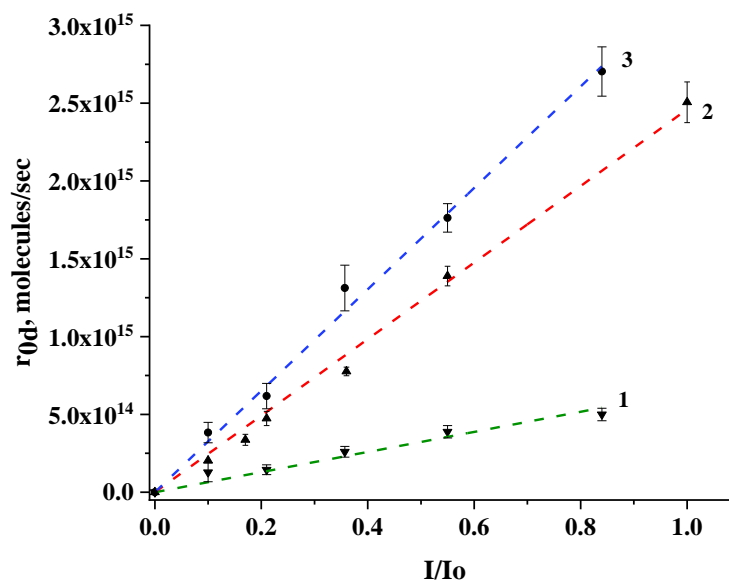
Аналогичные расчеты начальных скоростей фотодесорбции были произведены для трёх покрытий CO при изменении интенсивности облучающего потока. Они представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Рассчитанные значения параметров для процесса фотостимулированной десорбции CO при комнатной температуре для трёх покрытий CO при изменении относительной интенсивности света в диапазоне 0.10÷0.84

$p \pm dp$ , Торр	$I/I_0$	$N_{ads} \pm \Delta N_{ads}$ , молекул	$N_{ads}^{t_{irr} \rightarrow \infty} \pm \Delta N_{ads}^{t_{irr} \rightarrow \infty}$ , молекул		$\tau_d \pm d\tau_d$ , с		$r_{0d} \pm dr_{0d}$ , молекул/с	
0.100±0.006	0.84	4.1E+15 ± 3E+14	3.21E+15	9E+13	6.4	0.3	5.0E+14	4E+13
	0.55		2.95E+15	9E+13	7.8	0.5	3.9E+14	4E+13
	0.357		2.20E+15	7E+13	8.4	0.8	2.6E+14	4E+13
	0.21		1.19E+15	8E+13	8.0	1.0	1.5E+14	3E+13

	0.1		5.2E+14	9E+13	4.0	1.0	1.3E+14	6E+13
1.440±0.003	0.84	1.7E+16 ± 1E+15	5.6E+15	1E+14	4.9	0.2	1.15E+15	8E+13
	0.55		6.2E+15	2E+14	4.5	0.3	1.4E+15	1E+14
	0.357		4.5E+15	1E+14	5.8	0.3	7.8E+14	6E+13
	0.21		2.99E+15	6E+13	6.3	0.3	4.7E+14	3E+13
	0.17		2.3E+15	1E+14	6.8	0.6	3.4E+14	5E+13
	0.1		1.24E+15	7E+13	6.1	0.7	2.0E+14	4E+13
3.940±0.008	0.84	2.9E+16 ± 2E+15	1.27E+16	3E+14	4.7	0.2	2.7E+15	2E+14
	0.55		9.1E+15	2E+14	5.2	0.2	1.76E+15	9E+13
	0.357		6.5E+15	1E+14	5.0	0.4	1.3E+15	1E+14
	0.21		3.9E+15	1E+14	6.3	0.6	6.2E+14	7E+13
	0.1		2.0E+15	2E+14	5.3	0.3	3.8E+14	7E+13

С помощью данной таблицы были получены зависимости начальных скоростей десорбции CO от относительной интенсивности для давлений адсорбата 0.10 Торр, 1.44 Торр и 3.94 Торр, которые продемонстрированы на *Рисунке 3.18*.



*Рисунок 3.18. Зависимость начальной скорости фотостимулированной десорбции CO при комнатной температуре для трех покрытий CO: (1) –  $p=0.10$  Торр,  $N_{ads}=4 \cdot 10^{15}$  молекул; (2) –  $p=1.44$  Торр,  $N_{ads}=2 \cdot 10^{16}$  молекул; (3) –  $p=3.94$  Торр,  $N_{ads}=3 \cdot 10^{16}$  молекул*

Аппроксимация данных зависимостей прямыми вида  $Y=aX$  позволила получить следующие значения коэффициента детерминации  $R^2_{adj}$ , а также коэффициента  $a \cdot 10^{15}$ :



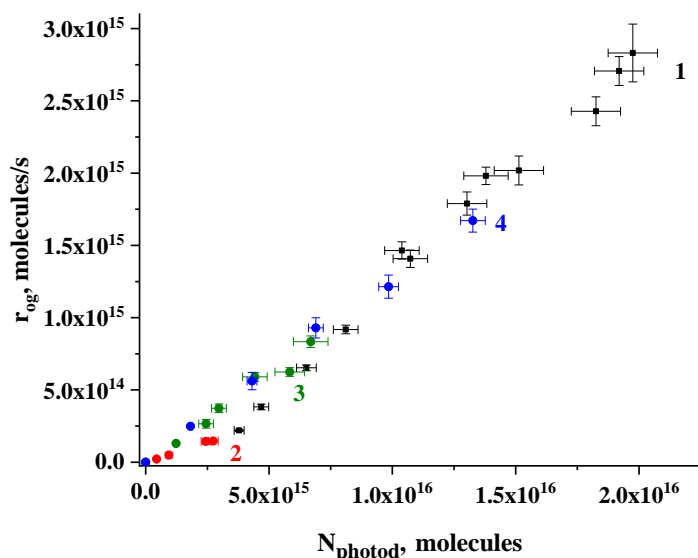
$a=0.67\pm 0.04$ ,  $R^2_{adj}= 0.981$  для (1);  $a=2.46\pm 0.05$ ,  $R^2_{adj}= 0.996$  для (2) и  $a=3.27\pm 0.07$ ,  $R^2_{adj}= 0.997$  для (3). Согласно полученным коэффициентам, изменение начальной скорости фотостимулированной десорбции при изменении интенсивности описывается линейным законом с высокой точностью. Более того, значения коэффициента наклона прямых  $a$  указывают на то, что параметр  $\tau_{od}$  изменяется быстрее при больших покрытиях СО.

Для исследования процесса ре-адсорбции (II) было необходимо рассчитать значения начальных скоростей этого процесса ( $r_{og}$ ) и найти зависимость полученного параметра от количества фотодесорбированных молекул ( $N_{photod}$  на *Рисунке 3.6*) как для случая с облучением светом с полной интенсивностью ( $90 \text{ мВт/см}^2$ ) для покрытий СО, соответствующих давлениям  $0.087\div 5.960$  Торр, так и для случая трёх покрытий ( $4\cdot 10^{15}$  молекул,  $2\cdot 10^{16}$  молекул,  $3\cdot 10^{16}$  молекул) в диапазоне изменения относительной интенсивности  $I/I_0$   $0.10\div 0.84$ . Данные по определению начальных скоростей при вариации давления адсорбата сведены в *Таблицу 5*.

*Таблица 5. Рассчитанные значения начальных скоростей для процесса ре-адсорбции СО после прекращения облучения светом с максимальной интенсивностью ( $I_0=90 \text{ мВт/см}^2$ ) при разных давлениях адсорбата и соответствующее им количество фотодесорбированных в процессе облучения молекул*

$p\pm dp, \text{Torr}$		$N_{photod}\pm N_{photod},$ молекул		$N_{ads}^{t_{re-ads}\rightarrow\infty}\pm\Delta N_{ads}^{t_{re-ads}\rightarrow\infty},$ молекул		$\tau_g\pm d\tau_g, \text{с}$		$r_{og}\pm dr_{og}, \text{молекул/с}$	
0.087	0.005	3.8E+15	2E+14	3.74E+15	5E+13	17.0	0.4	2.20E+14	8E+12
0.190	0.010	4.7E+15	3E+14	4.72E+15	8E+13	12.4	0.4	3.8E+14	2E+13
0.390	0.020	6.5E+15	4E+14	6.36E+15	7E+13	9.7	0.2	6.5E+14	2E+13
0.710	0.040	8.1E+15	5E+14	8.0E+15	1E+14	8.8	0.2	9.2E+14	3E+13
1.430	0.003	1.08E+16	7E+14	1.08E+16	2E+14	7.4	0.2	1.46E+15	6E+13
1.925	0.004	1.01E+16	7E+14	1.01E+16	2E+14	7.2	0.2	1.41E+15	6E+13
2.416	0.005	1.21E+16	8E+14	1.21E+16	2E+14	6.8	0.2	1.79E+15	8E+13
2.935	0.006	1.41E+16	9E+14	1.41E+16	2E+14	7.1	0.1	1.98E+15	6E+13
3.638	0.007	1.5E+16	1E+15	1.47E+16	3E+14	7.3	0.3	2.0E+15	1E+14
4.132	0.008	1.8E+16	1E+15	1.86E+16	3E+14	7.7	0.2	2.4E+15	1E+14
4.930	0.010	1.9E+16	1E+15	1.89E+16	3E+14	7.0	0.2	2.7E+15	1E+14
5.960	0.010	2.1E+16	1E+15	2.13E+16	5E+14	7.5	0.3	2.8E+15	2E+14

Можно говорить о том, что эффективное время ре-адсорбции при малых покрытиях СО значительно больше, чем при больших. Более того, сравнение величин эффективных времен в *Таблицах 5, 3* показало, что значения параметра времен для процесса II превышают таковые, рассчитанные для процесса I ( $\tau_g > \tau_d$ ). Зависимость начальной скорости ре-адсорбции от количества фотодесорбированных молекул показана на *Рисунке 3.19 (1)*.



*Рисунок 3.19. Изменение начальной скорости ре-адсорбции СО при разных количествах молекул фотодесорбированных с поверхности  $\text{TiO}_2$  в результате облучения системы  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  УФ светом с максимальной интенсивностью ( $90 \text{ мВт/см}^2$ ) (1) и светом с меняющейся интенсивностью ( $I/I_0$ ) для давлений 0.10 Torr (2), 1.47 Torr (3) и 3.94 Torr (4)*

Данные по определению начальных скоростей  $r_{\text{og}}$  при разных количествах фотодесорбированных молекул для трёх фиксированных покрытий СО и меняющейся относительной интенсивностью были сведены в *Таблицу 6*, а соответствующие зависимости данного параметра от  $N_{\text{photod}}$  проиллюстрированы на *Рисунке 3.19 (2-4)*.

В полученных зависимости наблюдается явная тенденция увеличения скорости процесса ре-адсорбции  $r_{\text{og}}$  при большем количестве десорбированных с поверхности молекул СО (количество освободившихся адсорбционных центров) независимо от того, каким образом это количество может быть получено (преадсорбция варьируемого количества молекул СО с последующем УФ облучением интенсивностью  $90 \text{ мВт/см}^2$  либо адсорбция некоторого фиксированного количества адсорбата и УФ облучение светом с варьируемой относительной интенсивностью).

Таблица 6. Рассчитанные значения начальных скоростей для процесса ре-адсорбции СО после прекращения облучения светом с меняющейся интенсивностью ( $I/I_0=0.10\div 0.84$ ) при давлениях адсорбата 0.10 Торр, 1.44 Торр, 3.94 Торр ( $4\cdot 10^{15}$  молекул,  $2\cdot 10^{16}$  молекул,  $3\cdot 10^{16}$  молекул) и соответствующее им количество фотодесорбированных в процессе облучения молекул

$p \pm dp,$ Торр	$I/I_0$	$N_{\text{photod}} \pm N_{\text{photod}},$ молекул		$N_{\text{ads}}^{\text{tre-ads} \rightarrow \infty} \pm \Delta N_{\text{ads}}^{\text{tre-ads} \rightarrow \infty},$ молекул		$\tau_g \pm d\tau_g, \text{ c}$		$r_{\text{og}} \pm dr_{\text{og}},$ молекул/с	
0.100 ± 0.006	0.86	2.7E+15	2E+14	2.28E+15	4E+13	15.6	0.6	1.46E+14	8E+12
	0.55	2.5E+15	2E+14	2.25E+15	5E+13	15.6	0.6	1.4E+14	2E+13
	0.21	9.4E+14	6E+13	7.4E+14	4E+13	15.0	2.0	5.0E+13	2E+13
	0.1	4.5E+14	3E+13	3.5E+14	5E+13	16.0	4.0	2.2E+13	3E+12
1.440 ± 0.003	0.86	5.8E+15	6E+14	4.30E+15	7E+13	6.9	0.2	6.2E+14	3E+13
	0.55	6.7E+15	7E+14	5.73E+15	8E+13	6.8	0.2	8.3E+14	4E+13
	0.357	4.4E+15	5E+14	3.79E+15	8E+13	6.4	0.3	5.9E+14	3E+13
	0.21	3.0E+15	3E+14	2.69E+15	4E+13	7.2	0.2	3.7E+14	3E+13
	0.17	2.5E+15	3E+14	2.07E+15	6E+13	7.8	0.4	2.7E+14	3E+13
	0.1	1.23E+15	6E+13	9.1E+14	4E+13	7.0	0.6	1.30E+14	9E+12
3.940 ± 0.008	0.86	1.33E+16	5E+14	1.13E+16	1E+14	6.7	0.2	1.67E+15	8E+13
	0.55	9.9E+15	4E+14	7.8E+15	1E+14	6.4	0.2	1.21E+15	8E+13
	0.357	6.9E+15	3E+14	5.7E+15	1E+14	6.1	0.3	9.3E+14	7E+13
	0.21	4.3E+15	2E+14	3.48E+15	9E+13	6.2	0.3	5.6E+14	6E+13

Отдельной стадией данной работы являлось исследование зависимости параметров экспоненциальной аппроксимации ( $N_{\text{ads}}^{\text{tirr} \rightarrow \infty}$ ,  $N_{\text{ads}}^{\text{tre-ads} \rightarrow \infty}$ ,  $\tau_d$ ,  $\tau_g$ ) от количества адсорбированных молекул и от давления адсорбата. На Рисунке 3.20 представлены полученные зависимости параметров  $N_{\text{ads}}^{\text{tirr} \rightarrow \infty}$  и  $N_{\text{ads}}^{\text{tre-ads} \rightarrow \infty}$  от относительной интенсивности  $I/I_0$  для давлений СО 0.10 Торр, 1.44 Торр, 3.94 Торр и соответствующих им покрытий  $4\cdot 10^{15}$  молекул,  $2\cdot 10^{16}$  молекул,  $3\cdot 10^{16}$  молекул.

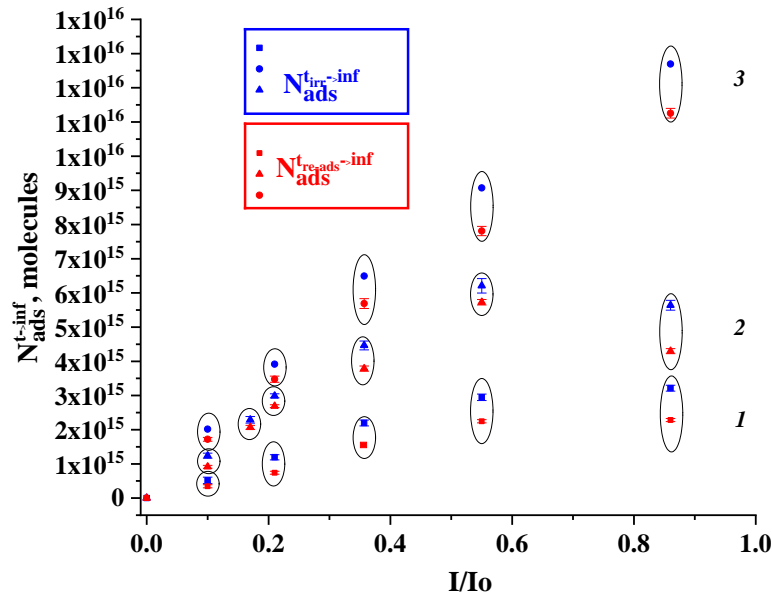


Рисунок 3.20. Зависимость параметра  $N_{ads}^{t \rightarrow \infty}$  от интенсивности облучения для процессов десорбции (синий) и ре-адсорбции (красный) для (1)  $N_{ads} = 4 \cdot 10^{15}$  молекул,  $p = 0.1$  Торр; (2)  $N_{ads} = 2 \cdot 10^{16}$  молекул,  $p = 1.44$  Торр; (3)  $N_{ads} = 3 \cdot 10^{16}$  молекул,  $p = 3.94$  Торр

Полученные зависимости имеют тенденцию к росту и свидетельствуют о том, что процесс ре-адсорбции CO с поверхности TiO<sub>2</sub> в результате прекращения облучения протекает с неполным восстановлением интенсивности, причём разность параметров  $N_{ads}^{t \rightarrow \infty}$ , характеризующих процессы десорбции CO и его ре-адсорбции, выходит за пределы погрешности определения самих параметров. Также очевидно, что с увеличением покрытия рассматриваемые процессы проходят быстрее. Наглядное представление данного факта отражено на Рисунке 3.21, из которого следует, что разности параметров  $N_{ads}^{t \rightarrow \infty}$  для десорбции и ре-адсорбции при разных относительных интенсивностях УФ облучения укладываются в одну общую зависимость в пределах погрешностей. Это означает, что величина  $\Delta N_{ads}^{t \rightarrow \infty}$  преимущественно зависит от интенсивности облучающего света, а не от покрытия. Интенсивностью же, в свою очередь, определяются концентрации фотосгенерированных носителей, от которых зависит количество образовавшихся в ходе фотопроцесса молекул CO<sub>2</sub>. То есть, эффективность данной побочной реакции либо изменение состояния поверхности зависит от используемых интенсивностей облучения.

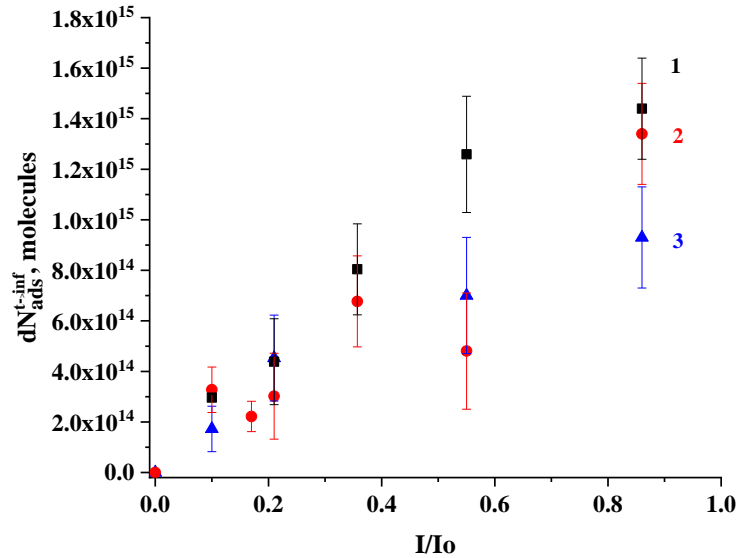


Рисунок 3.21. Зависимость параметра  $\Delta N_{ads}^{t \rightarrow \infty}$  (разность параметров  $dN_{ads}^{t_{irr} \rightarrow \infty}$  и  $dN_{ads}^{t_{re-ads} \rightarrow \infty}$ ) от интенсивности облучения для для  $N_{ads} = 4 \cdot 10^{15}$  молекул,  $p = 0.1$  Торр (3); (2)  $N_{ads} = 2 \cdot 10^{16}$  молекул,  $p = 1.44$  Торр (2);  $N_{ads} = 3 \cdot 10^{16}$  молекул,  $p = 3.94$  Торр (1)

Зависимость эффективных времен десорбции и ре-адсорбции ( $\tau_d, \tau_g$ ) от количества адсорбированных молекул при облучении светом с интенсивностью  $90 \text{ мВт/см}^2$  показана на Рисунке 3.22.

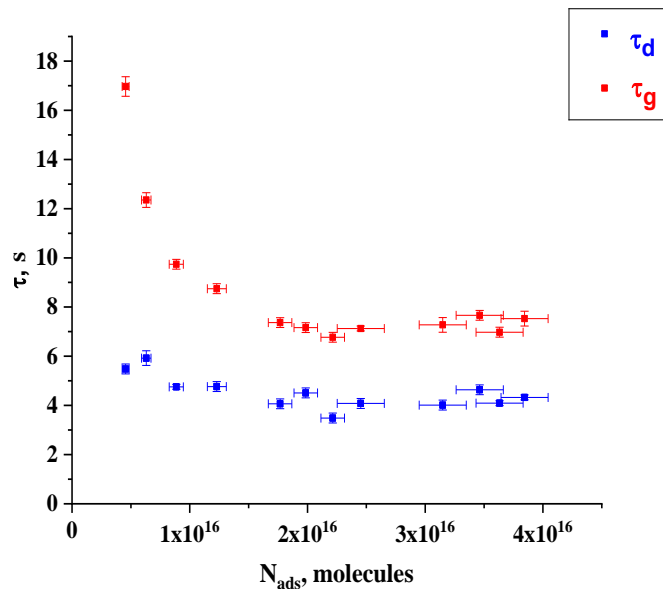


Рисунок 3.22. Зависимость параметра  $\tau$  при облучении светом с максимальной интенсивностью ( $90 \text{ мВт/см}^2$ ) в диапазоне давлений адсорбата  $0.087 \div 5.96$  Торр

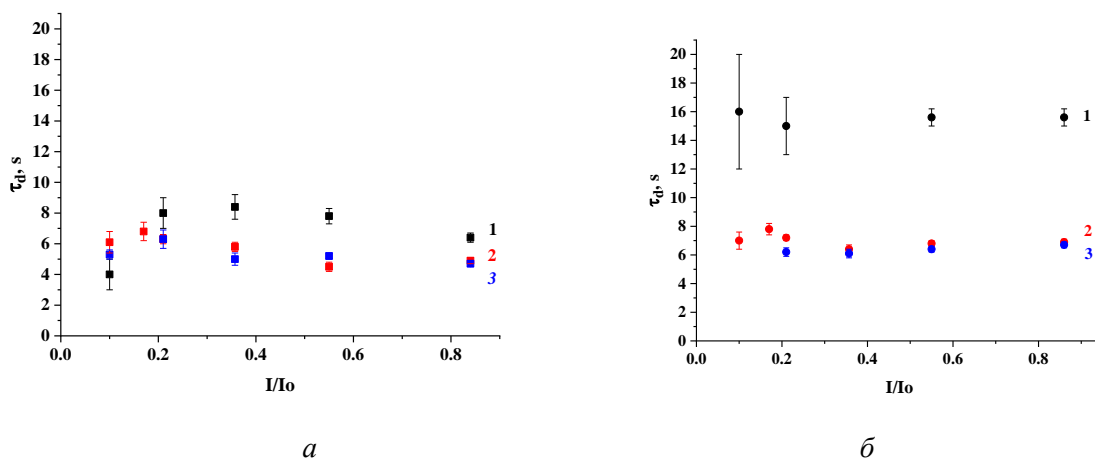


Рисунок 3.23. Зависимость параметра  $\tau$  при облучении светом с различной интенсивностью (Максимальная интенсивность равна  $90 \text{ мВт/см}^2$ ) при давлениях адсорбата 0.10 Торр (1), 1.44 Торр (1.44), 3.94 Торр (3): (а)-  $\tau_d$ , (б)-  $\tau_g$

Эффективное время десорбции при воздействии облучения на систему  $\text{Ti}^{4+}\text{-CO}_g$  заметно меньше эффективного времени ре-адсорбции и практически не зависит от количества адсорбированных молекул. Анализ значений эффективных времен десорбции показал (Таблица 4), что величина  $\tau_d$  для процесса фотостимулированной десорбции при различных давлениях адсорбата находится в пределах значений  $4 \div 8.5$  с. Однако зависимость  $\tau_d$  от интенсивности возбуждающего света зависит от того, при каком давлении протекает процесс (Рисунок 3.23 (а)). При средних и больших давлениях, а следовательно, при больших степенях покрытия, когда процесс десорбции молекул CO происходит главным образом с более слабых адсорбционных центров  $\text{Ti}^{4+}$  (полоса поглощения адсорбированного CO при  $2191 \text{ см}^{-1}$ , см. Рисунок 3.1.), время установления равновесия не превышает 6 с и не зависит от интенсивности света, действующего на систему  $\text{Ti}^{4+}\text{-CO}_g$ , в то время как малом давлении, и соответственно, малом покрытии, когда десорбция молекул CO происходит главным образом с более сильных центров (полоса поглощения адсорбированного CO при  $2210 \text{ см}^{-1}$ , см. Рисунок 3.1), время установления квазистационарного равновесия немного выше и достигает до 8 с.

Зависимость эффективного времени ре-адсорбции  $\tau_g$  от количества адсорбированных молекул при облучении светом максимальной интенсивности показывает, что при малых давлениях (малых покрытиях) времена процесса ре-адсорбции заметно выше таковых для покрытий больше 0.289 (см. (Рисунок 3.22 и Таблицы 1 и 3). При покрытиях выше 0.289 (давлениях адсорбата 1.44 Торр) равновесие устанавливается за одно и то же время, то есть не зависит от этих параметров процесса. Это означает, что

время ре-адсорбция аналогичным образом зависит от количества предварительно фотосорбированных молекул СО. Этот вывод подтверждают данные на *Рисунок 3.23 (б)*, а именно времена ре-адсорбции равны для процесса при давлениях адсорбата 1.44 Торр и 3.94 Торр и значительно выше для процесса при давлении 0.1 Торр (*Таблица 6*). Это можно связать с тем, что при малых покрытиях оказывает влияние на процесс ре-адсорбции тип активных центров.

В общем случае, процесс фотостимулированной десорбции протекает немного быстрее последующего процесса ре-адсорбции, что связано с изменением состояния поверхности после облучения и изменением количества доступных центров  $Ti^4$ .

Таким образом, анализ зависимостей кинетических параметров процессов I и II от параметров эксперимента позволил выяснить, что уравнения, описывающие процессы десорбции СО при возбуждении системы  $TiO_2-CO_g$  в области собственного поглощения полупроводника и ре-адсорбции при прекращении данного возбуждения, имеют линейный вид. Кроме того, превалирование одного типа центров  $Ti^{4+}$  на поверхности  $TiO_2$  даёт возможность не только считать такую поверхность однородной, но и рассматривать адсорбцию СО только на данном типе центров. Рассмотрим систему дифференциальных уравнений, характеризующую процессы десорбции и ре-адсорбции СО на пяти-координированных центрах  $Ti^{4+}$ , и начальные условия, опираясь на выражения (3.9-3.11, 3.13, 3.15). Так, согласно основному закону химической кинетики, скорость реакций прямо пропорциональна произведению мгновенных концентраций реагентов, возведённых в степени их стехиометрических коэффициентов (закон действующих масс) [47]. В данном случае будем рассматривать изменения концентраций поверхностных активных центров  $[Ti^{4+}]$ ,  $[Ti^{3+}]$ , а также комплекса  $[Ti^{4+} \cdots CO_{ads}]$ , более того, в момент установления адсорбционно-десорбционного равновесия в темноте ( $t=0$ ) данные концентрации известны:

$$[Ti^{4+}] = S_1, S_1 = S_{10}$$

$$[Ti^{4+} \cdots CO_{ads}] = S_2, S_2 = S_{20}$$

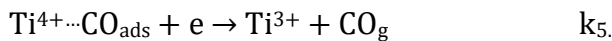
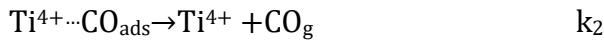
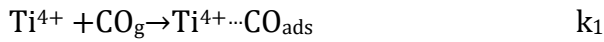
$$[Ti^{3+}] = S_3, S_3 = 0$$

$$S_{tot} = S_1 + S_2 + S_3.$$

Вместе с тем полное количество занятых центров адсорбции также известно из аппроксимации (*Рисунок 3.2*) и равно  $(2,2 \div 0,3) \cdot 10^{13}$  молекул/см<sup>2</sup>. Тогда давление адсорбата будет характеризоваться параметром «р», а интенсивность возбуждения- параметром «I». Для дальнейшего упрощения вида уравнений также необходимо отметить, что генерация носителей при фотовозбуждении в области собственного поглощения полупроводника

TiO<sub>2</sub>, описанная в выражении 3.12, протекает намного быстрее по сравнению с захватом этих носителей поверхностными центрами, следовательно, можно говорить об установлении квазистационарных концентрации электронов и дырок ( $[e, h]=\text{const}$  ( $I=e, h$ )).

Запишем конечный вид уравнений для рассмотренных ранее выражений, дополнительно охарактеризовав их набором констант  $k_i$ , каждая из которых описывает определённый процесс:



Тогда изменения концентрации  $S_1, S_2, S_3$  будут происходить согласно следующим уравнениям:

$$dS_1/dt = k_2S_2 + k_4S_3h - k_1S_1p - k_3S_1e, \quad (3.21)$$

$$dS_2/dt = k_1S_1p - k_2S_2 - k_5S_2e, \quad (3.22)$$

$$dS_3/dt = k_3S_1e + k_5S_2e - k_4S_3h = 0. \quad (3.23)$$

Выражение (3.23) приравнивается к нулю согласно методу стационарных концентраций Боденштейна [47], поскольку  $\text{Ti}^{3+}$  можно рассматривать как промежуточный комплекс.

Более того, можно отметить, что концентрации электронов и дырок могут быть также найдены из следующих соотношений:

$$\begin{cases} [e] = \alpha \tau_e \\ [h] = \alpha \tau_h \end{cases} \quad (3.24)$$

где  $\alpha$  характеризует поглощение, причём в случае слабого поглощения ( $\alpha^{-1} \gg d$  (толщина образца))  $I=I_0$ , в противоположном же случае  $I=I_x$  ( $x$  характеризует точку в объёме твёрдого тела на некотором расстоянии от поверхности). В данной работе рассматривается сильное поглощение. Величины  $\tau_e, \tau_h$  же имеют смысл времён жизни носителей.

Получим решение системы (3.21-3.23) для стационарного случая (установление неких стационарных концентраций для рассматриваемых комплексов, данное решение соответствует участкам выхода на «плато» на *Рисунке 3.6*) Определим изменение концентрации комплекса  $\text{Ti}^{4+} \dots \text{CO}_{\text{ads}}$  (скорость фотодесорбции CO), описываемое



параметром  $\Delta S_2 = S_2 - S_{20}$ , решив уравнение (3.22). Для решения используем переобозначение  $k'_5 = k_5 \alpha \tau_e$ , а также тот факт, что в системе было установлено адсорбционно-десорбционное равновесие. Следовательно, можно описать взаимосвязь между параметрами  $S_1$  и  $S_2$  в условиях данного равновесия:

$$S_2 = S_1 p K_L. \quad (3.25)$$

Тогда, подставив выражение (3.25) в уравнение (3.22) и проинтегрировав обе части, находим, что

$\ln S_2 = -k'_5 I t + C$ , откуда находим  $C$  при  $t=0$ :  $C = \ln S_{20}$ . Находим параметр  $\Delta S_2$ :

$$\Delta S_2 = S_{20} (\exp(-k'_5 I t) - 1). \quad (3.26)$$

Видно, что изменение скорости фотодесорбции CO находится в линейной взаимосвязи как с интенсивностью УФ облучения (при постоянной концентрации комплекса  $Ti^{4+} \cdots CO_{ads}$ ), так и с изначальной концентрацией данного комплекса (количеством предварительно адсорбированных молекул) при постоянной интенсивности. Полученное выражение находится в полном согласии с экспериментальными кинетическими данными по десорбции CO (см. Рисунки 3.17, 3.18).

Вместе с тем заметим, что концентрация  $S_2$  также зависит и от первоначальной концентрации адсорбционных центров  $Ti^{4+}$  на поверхности ( $S_{10}$ ). Для установления вида данной зависимости решим уравнение (3.21), в котором также фигурирует параметр  $S_3$  ( $[Ti^{3+}]$ ). С помощью метода стационарных концентраций Боденштейна находим искомый параметр  $S_3$ :

$$S_3 = \frac{S_1 (k'_5 K_L p + k'_3)}{k'_4}, \text{ где } k'_3 = k_5 \alpha \tau_e, k'_4 = k_5 \alpha \tau_h. \quad (3.27)$$

Проделав серию вычислений, аналогичных вычислению параметра  $S_2$ , из уравнения (3.21) находим  $S_1$ :

$$S_1 = S_{10} \exp(k'_5 K_L p I t). \quad (3.28)$$

Тогда с помощью уравнения (3.22) и выражения (3.28) получаем следующий результат интегрирования для  $S_2$ :

$$\frac{S_2}{S_{20}} = \frac{-\exp(k'_5 K_L p I t)}{p K_L} + C_1, C_1 = \frac{1 + p K_L}{p K_L} \text{ при } t=0. \quad (3.29)$$

Окончательное выражение для  $\Delta S_2$  выглядит следующим образом:

$$\Delta S_2 = S_{10} - S_{10} \exp(k'_5 K_L p I t), \text{ где } S_{20} = p K_L S_{10}. \quad (3.30)$$

Отсюда видим, что концентрация комплекса  $Ti^{4+} \cdots CO_{ads}$  уменьшается с ростом давления CO при постоянной интенсивности УФ облучения, либо с увеличением интенсивности.

Полученные выражения (3.26, 3.30) характеризуют установившееся квазистационарное состояние системы  $TiO_2-CO_g$  в ходе её облучения в течение 30 с (см. *Рисунок 3.6*, область I). Перейдём к описанию нового квазистационарного состояния, установившегося в процессе ре-адсорбции после прекращения возбуждения системы (*Рисунок 3.6*, область II). Для данного состояния начальным условиям ре-адсорбции CO будут соответствовать конечные условия для фотодесорбции, причём концентрация  $[Ti^{4+}]$  должна полностью восстановиться за счёт быстрых процессов рекомбинации.

Заметим, что с прекращением УФ облучения генерация носителей прекращается, и ввиду малости времени протекания рекомбинационных процессов (по сравнению с эффективными временами десорбции CO ( $\tau_d$ ) и его ре-адсорбции ( $\tau_g$ )) изменение концентрации комплекса  $[Ti^{4+} \cdots CO_{ads}]$  будет определяться стадией адсорбции (количеством восстановленных центров  $Ti^{4+}$ ), которая будет протекать до установления адсорбционно-десорбционного равновесия:



а данной системе будут соответствовать уравнение:

$$d[Ti^{4+} \cdots CO_{ads}]/dt = k_a \Delta[Ti^{4+}]p. \quad (3.31)$$

Из полученного выражения видно, что скорость ре-адсорбции CO (восстановление концентрации  $[Ti^{4+} \cdots CO_{ads}]$  зависит от количества фотодесорбированных молекул, которое, в свою очередь, зависит от  $\Delta[Ti^{4+}]$ .

## Основные выводы

1. Получены значения коэффициента экстинкции молекулы монооксида углерода в адсорбированном состоянии на поверхности  $\text{TiO}_2$  (Hombikat UV100), дегидратированного при  $500^\circ\text{C}$ , при комнатной температуре: с использованием закона Бугера-Ламберта-Беера значения  $\epsilon$  составили 110.6 км/моль для высокочастотной полосы и 60.3 км/моль для низкочастотной полосы, с использованием поправки на поле Лоренца значение  $\epsilon$  составило 81.5 км/моль. Сравнение полученных значений с литературными данными показало, что экспериментально определяемое значение коэффициента экстинкции молекулы в адсорбированном состоянии зависит от особенностей применимости метода определения и параметров эксперимента.
2. Методом ИК спектроскопии *in situ* обнаружена обратимая динамика адсорбированных молекул на поверхности  $\text{TiO}_2$  при УФ облучении системы  $\text{TiO}_2\text{-CO}_g$  при комнатной температуре. Использование данных УФЭС спектроскопии показало, что изменение адсорбционной способности полупроводника связано с изменением положения уровня Ферми посредством фотовозбуждения в области его собственного поглощения, что хорошо согласуется с постулатом электронной теории Волькенштейна.
3. Предложен механизм, описывающий фотостимулированную десорбцию молекул  $\text{CO}$  поверхности диоксида титана и его последующую ре-адсорбцию в темновых условиях. Обнаруженная реакция фотоокисления молекул  $\text{CO}$ , приводящая к образованию карбонатов на поверхности, блокирует часть активных поверхностных центров, что постепенно отравляет поверхность катализатора и уменьшает эффективность обратимых фотокаталитических процессов.
4. Экспериментально установлена линейная зависимость начальной скорости фотостимулированной десорбции молекул  $\text{CO}$  от давления адсорбата и от интенсивности действующего света, что согласуется с кинетическим уравнением, описывающим процесс по предложенному механизму. Характерные времена десорбции лежат в пределах 4-8 с, не зависят от интенсивности действующего света и от количества адсорбированных молекул при степенях покрытия поверхности адсорбатом выше 0.3. Количество десорбированных молекул зависит от начального количества адсорбированных молекул и от интенсивности УФ света.
5. Начальная скорость процесса ре-адсорбции молекул  $\text{CO}$  на поверхность  $\text{TiO}_2$  линейно зависит от количества предварительно десорбированных молекул. Характерные времена ре-адсорбции составляют 6-8 с при степенях покрытия выше 0.3, что больше времен процесса десорбции. В ходе ре-адсорбции наблюдается неполное восстановление первоначального количества молекул на поверхности, зависящее от интенсивности света, что связано с уменьшением количества активных центров из-за реакции фотоокисления  $\text{CO}$ .

## **Благодарности**

Автор выражает благодарность к. ф.-м. н., доценту Михайлову Р. В. за предоставление данных по фотоэлектронной спектроскопии и оказание помощи в интерпретации данных. Также автор благодарен к. ф.-м. н., профессору А. В. Емелину и к. ф.-м. н., профессору Рябчуку В. К. за плодотворные дискуссии в области исследуемой в данной работе темы.

Отдельную благодарность автор выражает Научному парку СПбГУ: «Вычислительному центру СПбГУ», «Центру диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», научным центрам «Геомодель», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Методы анализа состава вещества», «Наноконструирование фотоактивных материалов» за помощь в проведении всестороннего исследования образца. Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проекта «Приглашения проф. Д. Банеманна из Университета им. Лейбница г. Ганновера для создания лаборатории "Фотоактивные нанокompозитные материалы" в СПбГУ: 2023 г. этап 5» (Pure ID 102036012).

## Литература

1. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95, № 3. P. 735–758.
2. Nagarajan V., R. Chandiramouli R. Electronic transport properties and CO adsorption characteristics on TiO<sub>2</sub> molecular device - A first-principles study // *Microelectronic Engineering*. 2016. Vol. 162, P. 51-56.
3. Jha P. K. Titanium Dioxide: Applications, Synthesis, and Toxicity. New York : Nova Science Publishers, 2013. P. 15-28.
4. Vrakatseli V. E., Kalarakis A. N., Kalampounias A. G., et.al. Glancing angle deposition effect on structure and light-induced wettability of RF-sputtered TiO<sub>2</sub> thin films // *Micromachines*. 2018. Vol. 9, P. 389.
5. Lettieri S., Pavone M., Fioravanti A., et.al. Charge carrier processes and optical properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-based heterojunction photocatalysts: A review // *Materials*. 2021. Vol. 14, P. 1645.
6. Thompson T. L., Yates J. T. Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> - New photochemical processes // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106, № 10. P. 4428-4453.
7. Haider A. J., Jameel Z. N., Al-Hussaini I. H. M. Review on: Titanium dioxide applications // *Energy Procedia*. 2019. Vol. 157, P. 17-29.
8. Takeuchi M., Sakamoto K., Martra G., et.al. Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO<sub>2</sub> photocatalyst surface // *J. Phys. Chem. B*. 2005. – Vol. 109, P. 15422-15428.
9. Linsebigler A., Lu G., Yates J.T. CO chemisorption on TiO<sub>2</sub>(110): Oxygen vacancy site influence on CO adsorption // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 103, P. 9438-9443.
10. Hadjiivanov K. I., Vayssilov G. N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule // *Adv. Catal.* 2002. Vol. 47, P. 307-511.
11. Morterra C., et.al. An infrared spectroscopic characterization of the coordinative adsorption of carbon monoxide on TiO<sub>2</sub> // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1987. Vol. 43, № 12. P. 1577-1581.
12. Zdenek Dohnalek., et.al. Production of ultracold neutrons from cryogenic  $2\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , and  $\text{C}_2\text{H}_4$  converters // *EPL (Europhysics Letters)*. 2011. Vol. 95, P. 6229-6235.
13. Hadjiivanov K., Lamotte J., Lavalley J. C. FTIR study of low-temperature CO adsorption on pure and ammonia-precovered TiO<sub>2</sub> (anatase) // *Langmuir*. 1997. Vol. 13, P. 3374-3381.
14. Setvin M., Buchholz M., et.al. A Multitechnique Study of CO Adsorption on the TiO<sub>2</sub> Anatase (101) surface // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, P. 21044-21052.
15. Mino L., Ferrari A. M., Lacivita V., et.al. CO adsorption on anatase nanocrystals: A combined experimental and periodic DFT study // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, P. 7694-7700.
16. Deiana C., Fois E., Martra G., et. al. On the Simple Complexity of Carbon Monoxide on Oxide Surfaces: Facet-Specific Donation and Backdonation Effects Revealed on TiO<sub>2</sub> Anatase Nanoparticles // *ChemPhysChem*. 2016. Vol. 17, P. 1-6.
17. Petrik N. G., Mu R., Dahal A., et.al. Diffusion and Photon-Stimulated Desorption of CO on TiO<sub>2</sub>(110) // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, P. 15382-15389.

18. Lustemberg P. G., Scherlis D. A. Monoxide carbon frequency shift as a tool for the characterization of TiO<sub>2</sub> surfaces: Insights from first principles spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138, P. 124702.
19. Lamberti C., Zecchina A., Groppo E., Bordiga S. Probing the surfaces of heterogeneous catalysts by in situ IR spectroscopy // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39, P. 4951-5001.
20. Bulanin K. M., Mikheleva A. Yu., Shchepkin, D. N., Rudakova, A. V. Determination of the Extinction Coefficient of Carbon Monoxide Adsorbed on Titanium Dioxide // *Opt. Spectrosc.* 2022. Vol. 130, № 4. P. 248-256.
21. Seanor D. A., Amberg C. H. Infrared-band intensities of adsorbed carbon monoxide // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42, № 8. P. 2967-2970.
22. Kondratieva E. V., Manoilova O. V., Tsyganenko A. A. Integrated absorption coefficient of adsorbed CO // *Kinetics and Catalysis.* 2008. Vol. 49, № 3. P. 451-456.
23. Tan C. D., Ni J. F. Quantitative FTIR determination of extinction coefficients of adsorbed CO // *J. Chem. Eng. Data.* 1997. Vol. 42, P. 342-345.
24. Воронина К. В., Рудакова А. В., Крауклис И. В., et.al. Влияние Локального Окружения На Электроноакцепторную Способность Катиона: Индуцированная Льюисовская Кислотность // *Оптика И Спектроскопия.* 2022. Vol. 130, № 5. P. 636-646.
25. Mikhaylov R. V. et.al. FTIR and TPD analysis of surface species on a TiO<sub>2</sub> photocatalyst exposed to NO, CO, and NO-CO mixtures: Effect of UV-vis light irradiation // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 47. P. 20381-20387.
26. Linsebigler A., Lu G., Yates J. T. CO photooxidation on TiO<sub>2</sub>(110) // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, P. 6631-6636.
27. Vorontsov A. V., Savinov E. N., Barannik G. B., et.al. Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO<sub>2</sub> // *Catal. Today.* 1997. Vol. 39, P. 207-218.
28. Liao L. F., et.al. FTIR study of adsorption and photoassisted oxygen isotopic exchange of carbon monoxide, carbon dioxide, carbonate, and formate on TiO<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, № 43. P. 11240–11245.
29. Bulanin K. M., Bahnemann D. W., Rudakova A. V. Transmission IR cell for atmosphere-controlled studies of photoprocesses on powdered high surface area materials // *Rev. Sci. Instrum.* 2019. Vol. 90, № 10. P. 105113.
30. Paukshtis E. A., Yurchenko E. N. Study of the Acid–Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy // *Russ. Chem. Rev.* 1983. Vol. 52, № 3. P. 242-258.
31. Kunat M., Burghaus U. Adsorption of CO on rutile (1 × 1)-TiO<sub>2</sub>(1 1 0): A molecular beam study // *Surf. Sci.* 2003. Vol. 544, – № 2-3. P. 170-182.
32. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.; Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1955. 637 с.
33. Kim K. The integrated intensity of the carbon monoxide fundamental band // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 1983. Vol. 30, №5. P. 413–416.
34. Szczepankiewicz S. H., Moss J. A., Hoffmann M. R. Slow surface charge trapping kinetics on irradiated TiO<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, P. 2922-2927.

35. Bulanin Kirill M., Emeline Alexei V., Mikhaylov Ruslan V., Mikheleva Alena Y., Rudakova Aida V., Ryabchuk Vladimir K. Dynamics of adsorbed CO molecules on TiO<sub>2</sub> surface under UV irradiation (to be published).
36. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. Структура и физические свойства молекул. М.: Наука., 1987. 432 с.
37. Volodin A. M., Cherkashin, A. E. Study of Mechanism of Photocatalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Zinc Oxide by ESR. Part I. Formation and Stability of CO<sub>2</sub><sup>-</sup>: the Influence of CO<sub>2</sub> on Stabilization of Electron and Hole Centers // Kinet. Katal. 1981. Vol. 22, P. 979-985.
38. Rasko J., Solymosi F. Infrared Spectroscopic Study of the Photoinduced Activation of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and Rb/TiO<sub>2</sub> Catalysts // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98, P. 7147-7152.
39. Kruse N., Chenakin S. XPS characterization of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects // Appl. Catal. A: General. 2011. Vol. 391, P. 367-376.
40. Henderson M. A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis // Surf. Sci. Rep. 2011. Vol. 66, P. 185-297.
41. Petrik N. G., Kimmel G. A. Multiple nonthermal reaction steps for the photooxidation of CO to CO<sub>2</sub> on reduced TiO<sub>2</sub>(110) // J. Phys. Chem. Lett. 2013. Vol. 4, P. 344-349.
42. Wolkenstein Th. The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors, 1st ed. Pergamon Press: Oxford, 1963. 169 p.
43. Ramis G., Busca G., Lorenzelli V. Low-temperature CO<sub>2</sub> adsorption on metal oxides: spectroscopic characterization of some weakly adsorbed species // Mat. Chem. Phys. 1991. Vol. 29, P. 425-435.
44. Mars P., van Krevelen D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts / P. Mars, D. W. van Krevelen // Chem. Eng. Sci. 1954. Vol. 3, P. 41-59.
45. Lisachenko A. A., Mikhailov R. V. Point defects as the centers of titanium dioxide sensitization in the visible spectral range // Tech. Phys. Lett. 2005. Vol. 31, № 1. P. 21-24.
46. Tao J., Luttrell T., Batzill M. A two-dimensional phase of TiO<sub>2</sub> with a reduced bandgap // Nat. Chem. 2011. Vol. 3, P. 296-300.
47. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен., 2006. 415 с.