

УДК 621.315.592

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ РАДИКАЛОВ В ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ТИТАНА, МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2021 г. Е. В. Кытина¹, Е. Р. Пархоменко¹, Е. А. Назарова¹, Е. А. Константинова^{1,2,*}

Представлено академиком РАН И.А. Шербаковым 12.04.2021 г.

Поступило 14.04.2021 г.

После доработки 14.04.2021 г.

Принято к публикации 22.04.2021 г.

Предложен новый метод построения зонных диаграмм на основе данных ЭПР-спектроскопии, который был применен для исследования легированных азотом нанокристаллических оксидов титана, молибдена, ванадия (TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5) с удельной площадью поверхности порядка $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером наночастиц $10\text{--}15 \text{ нм}$. В TiO_2 обнаружены N^\bullet -радикалы азота и Ti^{3+} -центры, в MoO_3 зарегистрированы N^\bullet -, NO^\bullet -центры и ионы Mo^{5+} , в V_2O_5 — V^{4+} -центры. Концентрации дефектов составили $6.5 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$, $9.8 \times 10^{16} \text{ г}^{-1}$, $2 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$ соответственно. С помощью метода ЭПР определено положение уровней энергии радикалов в запрещенной зоне. Уникальные образцы TiO_2 , имеющие высокую концентрацию радикалов и скорость фотокатализа, могут быть использованы для создания энергоэффективных фотокаталитических устройств, работающих в видимом диапазоне спектра.

Ключевые слова: нанокристаллические оксиды титана, молибдена, ванадия, спектры ЭПР, радикалы, дефекты, зонная диаграмма, фотокатализаторы

DOI: 10.31857/S2686740021040076

В настоящее время нанокристаллические оксиды металлов активно используются для создания различных устройств, например, фотокаталитических фильтров для очистки воздуха от токсичных примесей, сенсоров для мониторинга состояния окружающей среды, солнечных элементов и т.п. [1–4]. Одним из перспективных направлений является разработка фотокатализаторов, функционирующих в видимом диапазоне спектра и обладающих пролонгированной каталитической активностью [2, 5]. Для этой цели металлооксиды легируют различными элементами — металлами и неметаллами и создают наногетероструктуры типа оксид/оксид [2–7]. Оптоэлектронные свойства полупроводниковых фотокатализаторов с широкой запрещенной зоной определяются структурой энергетических уровней, возникающих в их запрещенной зоне в результате легирования и/или модификации поверхности [4].

Радикалы (парамагнитные дефекты) обеспечивают примесное поглощение, участвуют в фотокаталитических реакциях разложения токсичных примесей на поверхности оксидов металлов. Поэтому целью данной работы являлось изучение природы, определение основных параметров дефектов в нанокристаллических оксидах титана, молибдена, ванадия (TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5) с улучшенными фотокаталитическими свойствами, определение положения уровней энергии дефектов в запрещенной зоне в указанной серии образцов с помощью метода ЭПР, а также сравнительный анализ полученных результатов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Легированный азотом нанокристаллический TiO_2 в форме водного золя готовили методом контролируемого гидролиза, добавляя по каплям 12.5% NH_4OH к 2.5 М водному раствору TiCl_4 + 0.65 М HCl , охлажденному до нуля градусов Цельсия, при интенсивном перемешивании до достижения pH 5.5. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и диспергировали ультразвуковой обработкой. Затем осадок геля помещали в сушильный шкаф в чашке, потом от-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: liza35@mail.ru

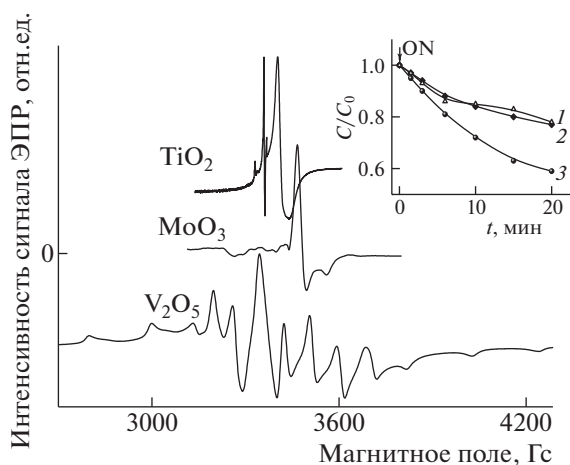


Рис. 1. Спектры ЭПР нанокристаллических оксидов титана, молибдена и ванадия. На вставке показаны кинетики фотокатализа образцов: V_2O_5 (1), MoO_3 (2), TiO_2 (3). Момент включения света отмечен стрелкой ON.

жигали в печи при $400^\circ C$ в течение часа и растирали. Для получения наноксидов молибдена и ванадия использовались прекурсоры $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (парамолибдат аммония) и NH_4VO_3 (метаванадат аммония) соответственно.

Удельную площадь поверхности образцов измеряли по адсорбции азота – методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЕТ) с использованием прибора Chemisorb 2750 (Micromeritics). Размер наночастиц в образцах определяли с помощью дифракции рентгеновских лучей (XRD). Использовался дифрактометр ДРОН-4 (CuK_α -излучение), расчет ОКР производился по формуле Шеррера (приборное уширение 0.09°).

Исследования методом ЭПР были выполнены на ЭПР-спектрометре ELEXSYS-500 фирмы Bruker (Германия) с рабочей частотой 9.5 ГГц – X-диапазон и чувствительностью 5×10^{10} спин/Гс. Образцы помещались в кварцевые ампулы диаметром 4 мм. Освещение образцов осуществлялось непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР светом ртутной лампы высокого давления BRUKER ELEXSYS ER 202 UV (50 Вт). Для выделения видимой области спектра использовались “cut-off” фильтры. Селектирование по длинам волн осуществлялось с помощью монохроматора МДР-204. Температура измерений составляла 77 К. Для определения числа радикалов сигналы ЭПР от исследуемого образца сравнивались со спектрами эталона $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средние размеры наночастиц в TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , рассчитанные по уширению линий в ди-

фрактограммах с помощью формулы Шеррера, составили 13, 10, 15 нм соответственно. Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота значения удельной площади поверхности в образцах составили: $90 \text{ м}^2/\text{г}$ (TiO_2), $94 \text{ м}^2/\text{г}$ (MoO_3), $88 \text{ м}^2/\text{г}$ (V_2O_5).

Спектры ЭПР нанокристаллических оксидов TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5 представлены на рис. 1. Для выяснения природы детектируемых радикалов было проведено компьютерное моделирование экспериментальных спектров и определены основные параметры дефектов. Установлено, что спектр ЭПР TiO_2 представляет собой суперпозицию примесных дефектов – N^\cdot -радикалов ($g_1 = 2.0081$, $g_2 = 2.0042$, $g_3 = 2.0014$, константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) – $A_1 = 1.5 \text{ Гс}$, $A_2 = 2.8 \text{ Гс}$, $A_3 = 32.5 \text{ Гс}$) и собственных дефектов – Ti^{3+} -центров ($g_1 = 1.9871$, $g_2 = 1.9562$). Общая концентрация дефектов составила $6.5 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$. Теоретический анализ спектров ЭПР оксида молибдена показал, что мы имеем суперпозицию линий ЭПР от N^\cdot ($g_1 = 2.0072$, $g_2 = 2.0039$, $g_3 = 2.0026$, $A_1 = 1.6 \text{ Гс}$, $A_2 = 2.1 \text{ Гс}$, $A_3 = 22.5 \text{ Гс}$), NO^\cdot ($g_1 = 2.0001$, $g_2 = 1.9978$, $g_3 = 1.9385$, $A_1 = 0.2 \text{ Гс}$, $A_2 = 30.5 \text{ Гс}$, $A_3 = 0.5 \text{ Гс}$) радикалов и ионов Mo^{5+} в решетке MoO_3 ($g_1 = 1.945$, $g_2 = 1.900$). Вклад в спектр ЭПР нанокристаллического V_2O_5 дают ионы V^{4+} ($g_1 = 1.993$, $g_2 = 1.949$, $A_1 = 53 \text{ Гс}$, $A_2 = 150 \text{ Гс}$). Мультиплетная структура спектра обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с парамагнитным ядром ванадия (спин 7/2). Концентрации дефектов составили $9.8 \times 10^{16} \text{ г}^{-1}$ и $2 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$ для MoO_3 и V_2O_5 соответственно.

Для определения положения уровней энергии радикалов в запрещенной зоне исследуемых наноксидов нами была выполнена регистрация спектров ЭПР при освещении образцов непосредственно в резонаторе спектрометра с использованием монохроматора, т.е. при освещении фотонами с различной энергией. Изменение величины сигнала ЭПР радикалов происходит при достижении определенной величины энергии кванта падающего света (своей для каждого типа радикалов). Это очень важный вывод, означающий, что при освещении исследуемых образцов происходит примесное поглощение света дефектами и их перезарядка. Последнее также подтверждается обратимостью сигнала ЭПР с течением времени после прекращения освещения. Обсудим полученные результаты. Рост величины сигнала ЭПР для азотных радикалов происходит при энергии фотонов $h\nu \geq 1.5 \text{ эВ}$, т.е., начиная с данной энергии, в результате примесного поглощения электрон переходит с уровня дефекта в зону проводимости TiO_2 (рис. 2). Это позволяет нам оценить положение уровня данного дефекта в за-

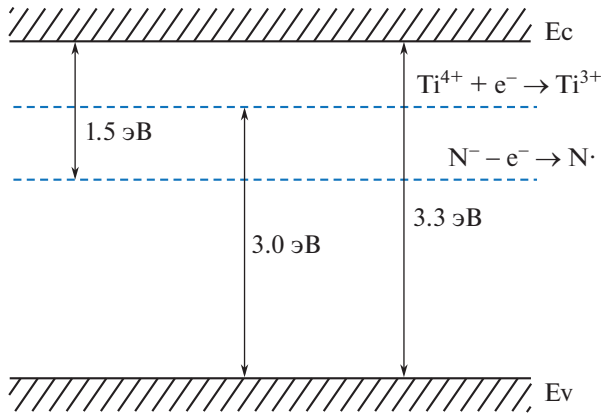


Рис. 2. Зонная диаграмма оксида титана.

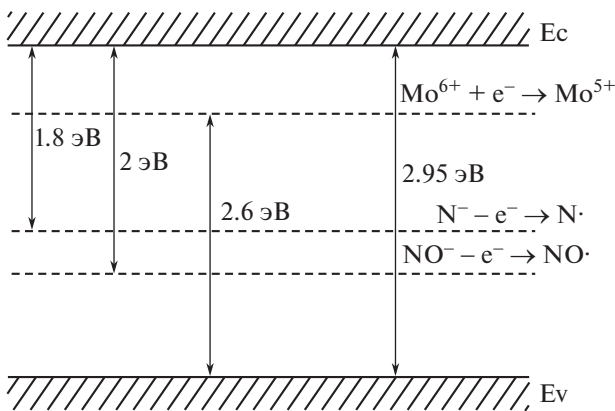


Рис. 3. Зонная диаграмма оксида молибдена.

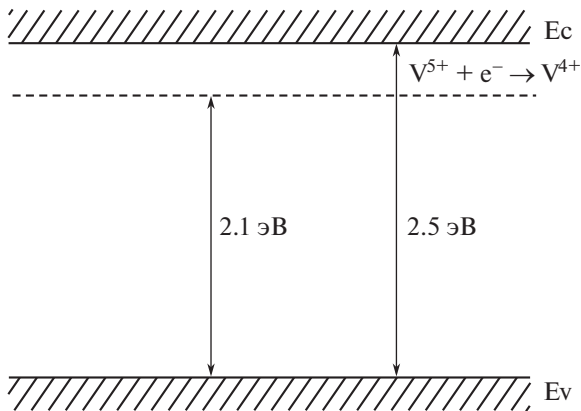


Рис. 4. Зонная диаграмма оксида ванадия.

препешенной зоне TiO_2 , как отстоящим от дна зоны проводимости на величину 1.5 эВ. Далее, при освещении с $h\nu \geq 3.0$ эВ, наблюдается рост интенсивности сигнала ЭПР для Ti^{3+} -центров, что можно объяснить переходом электрона из валентной зоны на первоначально непарамагнитные Ti^{4+} /кислородная вакансия центры, которые образуют состояния вблизи дна зоны проводимости

сти TiO_2 (рис. 2) [8]. Таким образом, увеличение интенсивности сигнала ЭПР при изменении энергии фотонов обусловлено перезарядкой азотных центров и ионов титана.

Аналогично, рост интенсивности сигнала ЭПР для центров Mo^{5+} в MoO_3 при освещении с $h\nu \geq 2.6$ эВ можно объяснить переходом электрона из валентной зоны оксида молибдена на первоначально непарамагнитные Mo^{6+} -центры, которые также образуют состояния вблизи дна зоны проводимости MoO_3 (рис. 3). Увеличение интенсивности сигналов ЭПР от $\text{N}^{\cdot-}$ - и $\text{NO}^{\cdot-}$ -радикалов обусловлен перезарядкой указанных центров: $\text{N}^- + h\nu \rightarrow \text{N}^{\cdot-} + e^-$ (в зону проводимости) и $\text{NO}^- + h\nu \rightarrow \text{NO}^{\cdot-} + e^-$ (в зону проводимости) соответственно. Рост интенсивности сигнала ЭПР для V^{4+} -центров в V_2O_5 при освещении светом с энергией $h\nu \geq 2.1$ эВ, в свою очередь, можно объяснить переходом электронов из валентной зоны V_2O_5 на состояния V^{5+} , не дающие вклад в сигнал ЭПР, локализованные вблизи дна зоны проводимости V_2O_5 (рис. 4).

Поскольку исследуемые образцы представляют собой фотокатализаторы с улучшенными в результате оптимизации параметров синтеза фотокаталитическими свойствами, то на вставке к рис. 1 приведены кинетики фотокатализа для всей серии. Как следует из представленных результатов, наибольшей фотокаталитической активностью среди TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5 обладают образцы TiO_2 . Это может быть обусловлено как высокой концентрацией радикалов, создающих уровни в запрещенной зоне (т.е. обеспечивающих эффективное поглощение света в видимом диапазоне) и участвующих в окислительно-восстановительных реакциях на поверхности фотокатализатора, так и более низкой скоростью рекомбинации фотовозбужденных электронов и дырок в TiO_2 по сравнению с другими исследуемыми металлооксидами [4, 9, 10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе была разработана ЭПР-методика, с помощью которой были идентифицированы радикалы и определены их основные характеристики в наноструктурированных фотокатализаторах TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , легированных азотом. Установлено, что все образцы характеризуются большой удельной площадью поверхности (порядка $100 \text{ м}^2/\text{г}$) и, как следствие, высокими концентрациями радикалов (в диапазоне $10^{17} - 7 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$). В TiO_2 обнаружены $\text{N}^{\cdot-}$ -радикалы азота и Ti^{3+} -центры, в MoO_3 – зарегистрированы $\text{N}^{\cdot-}$, $\text{NO}^{\cdot-}$ -центры и ионы Mo^{5+} , в V_2O_5 – V^{4+} -центры. Определено положение энергетических

уровней дефектов в запрещенной зоне нанооксидов при освещении их *in situ* фотонами с различной энергией. Изменение величины сигнала ЭПР-радикалов при достижении фиксированной для каждого типа радикалов энергии кванта позволило сделать вывод о том, что при освещении происходит примесное поглощение света дефектами и их перезарядка. Были построены зонные диаграммы всех исследованных образцов. Обнаружена корреляция между фотокаталитической активностью образцов и концентрацией радикалов в них. Полученные результаты могут быть использованы для диагностики фотоиндуцированных реакций радикалов в полупроводниках и построения зонных диаграмм. Кроме того, синтезированные нами материалы представляют интерес для практических применений в качестве фотокатализаторов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-29-23051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoffmann M.R., Martin S. T., Choi W., et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 69–96.
2. Wu J.C.S., Chen C.H. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol–gel method // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004. V. 163. P. 509–515.
3. Zhao W., Liu S., Zhang S., et al. Preparation and visible-light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ by plasma-assisted sol-gel method // Catalysis Today. 2019. V. 337. P. 37–43.
4. Chiesa M., Livraghi S., Paganini M.C., et al. Nitrogen-doped semiconducting oxides. Implications on photochemical, photocatalytic and electronic properties derived from EPR spectroscopy // Chemical Science. 2020. V. 11. P. 6623–6641.
5. Константинова Е.А., Кушников М.П., Зайцев В.Б. и др. Наноматериалы на основе диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 5–6. С. 8–15.
6. Tarasov A., Trusov G., Minnekhanov A., et al. Facile preparation of nitrogen-doped nanostructured titania microspheres by a new method of Thermally Assisted Reactions in Aqueous Sprays // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 3102–3109.
7. Tarasov A., Hu Zhi-Yi, Meledina M., et al. One-Step Microheterogeneous Formation of Rutile@Anatase Core-Shell Nanostructured Microspheres Discovered by Precise Phase Mapping // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 4443–4450.
8. Tang H., Lévy F., Berger H., et al. Urbach tail of anatase TiO₂ // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 7771–7776.
9. Zaleska-Medynska A. Metal Oxide-Based Photocatalysis. Elsevier, 2020. 347 p.
10. Кытина Е.В., Назарова Е.А., Пархоменко Е.Р. Определение положения уровней энергии радикалов в запрещенной зоне нанокристаллических оксидов титана, молибдена, ванадия с помощью ЭПР-спектроскопии // Сб. тезисов II Всерос. конф. “Квантовые материалы и технологии на нанометровой шкале”. М.: ИОФ РАН, 2020. С. 49–50.

RADICALS ENERGY LEVELS DETERMINATION IN THE BANDGAP OF NANOCRYSTALLINE OXYDES OF TITANIUM, MOLYBDENUM, VANADIUM USING EPR SPECTROSCOPY

E. V. Kytina^a, E. R. Parkhomenko^a, E. A. Nazarova^a, and E. A. Konstantinova^{a,b}

^a Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

^b National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS I.A. Scherbakov

Nanocrystalline oxides of titanium, molybdenum, vanadium (TiO₂, MoO₃, V₂O₅) doped with nitrogen with a specific surface area of about 100 m²/g and an average nanoparticle size of 10–15 nm have been synthesized and studied. N[•] nitrogen radicals and Ti³⁺ centers were found in TiO₂, N[•], NO[•] centers and Mo⁵⁺ ions were registered in MoO₃, and V⁴⁺ centers were found in V₂O₅. The defects concentrations were 6.5 × 10¹⁷ g⁻¹, 9.8 × 10¹⁶ g⁻¹, 2 × 10¹⁷ g⁻¹, respectively. The EPR method was used to determine the energy levels positions of radicals in the band gap and to plot the band diagrams of the studied nano-oxides. The obtained results are of interest for the physics of low-dimensional systems, and the unique TiO₂ samples with a high concentration of radicals and photocatalysis rate can be used to create energy-efficient photocatalytic devices operating in the visible spectral range.

Keywords: nanocrystalline oxides of titanium, molybdenum, vanadium, EPR spectra, radicals, defects, zone diagram, photocatalysts