

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ НА ФОТОАКТИВНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

© 2020 г. Е. А. Константинова^{1,2,3}, В. Б. Зайцев¹, А. А. Миннеханов²,
Н. Т. Ле⁴, П. К. Кашкаров^{1,2,3,*}

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

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

³Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

⁴Учебный центр “СТЕК”, Москва, Россия

*E-mail: kashkarov_pk@nrcki.ru

Поступила в редакцию 16.07.2019 г.

После доработки 16.07.2019 г.

Принята к публикации 22.08.2019 г.

Методами оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса изучены образцы нанокристаллического TiO_2 , полученные способами золь-гель и сверхкритических флюидов (СКФ). Установлено, что основным типом спиновых центров в СКФ-образцах являются центры Ti^{3+} /кислородная вакансия и электроны проводимости. В образцах, легированных азотом и углеродом, зарегистрированы радикалы ($\text{N}^\bullet$, $\text{NO}^\bullet$) и ($\text{C}^\bullet$) соответственно. Определено положение энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне исследуемых структур. Показано, почему образцы с близкими размерами нанокристаллов, удельной площадью поверхности и концентрацией дефектов резко отличаются фотокаталитической активностью в видимом диапазоне спектра. Установлено, что для получения образцов с наиболее высокой скоростью фотокатализа необходимо внедрение в TiO_2 примесных центров с энергетическими уровнями вблизи середины запрещенной зоны полупроводника. Открыты новые возможности для разработки энергоэффективных (без УФ-облучения) фотокатализаторов.

DOI: 10.31857/S0023476120010117

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий внимание исследователей привлекают нанокристаллические материалы на основе диоксида титана (TiO_2), обладающие рядом уникальных свойств [1–6]. Например, развитая удельная площадь поверхности и, как следствие, высокая адсорбционная чувствительность позволяют использовать TiO_2 в газовых сенсорах [7]. Также на его основе разработаны солнечные батареи инжекционного типа [5]. Однако наиболее перспективной областью применения TiO_2 является фотокатализ — химическое разложение на поверхности TiO_2 органических примесей, в том числе токсичных [8–10]. Отметим, что функциональные характеристики (фотоактивность, реакционная способность и т.д.) TiO_2 определяются его физико-химическими свойствами. Действительно, диоксид титана является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны от 3.2 до 3.4 эВ, и для генерации реакционно-активных

электронов и дырок требуется УФ-излучение [7]. Многочисленными исследованиями показано, что легирование ионами металлов или неметаллами, такими как углерод и азот, приводит к увеличению коэффициента поглощения света в видимой области спектра, что влияет на фотоэлектронные свойства TiO_2 [11–15]. В последние годы активно исследуются фотокаталитические гетероструктуры, образованные большим числом дискретных наногетеропереходов типа “оксид/оксид”, одним из которых является нанокристаллический диоксид титана благодаря своей высокой фотоактивности [16, 17]. Было показано, что такие системы обладают способностью накопления фотоиндуцированных носителей заряда, поэтому даже после прекращения освещения на их поверхности в течение нескольких часов происходит генерация активных форм кислорода [16, 17]. Однако для фотовозбуждения указанных наногетероструктур требуется УФ-излучение, что ограничивает область их применения.

Таким образом, специфика синтеза диоксида титана, в том числе легирование наночастиц TiO_2 различными примесями, создание гетеросистем, варьирование удельной площади поверхности, определяет природу и свойства дефектов в его структуре, а значит и фотокаталитические свойства. Большое количество работ посвящено установлению взаимосвязи между условиями синтеза, структурными параметрами, скоростью фотокатализа и характеристиками дефектов в материалах на основе TiO_2 . Однако в современной литературе присутствует значительная эклектичность относительно характера взаимосвязи между величиной удельной площади поверхности образцов, концентрацией дефектов, коэффициентом поглощения в видимой области спектра и скоростью фотокаталитических реакций на поверхности нанокристаллов оксида титана. Можно предположить, что причина заключается в тонкой специфике свойств дефектов: в литературе нет единого подхода к анализу особенностей поведения спиновых центров (СЦ) в TiO_2 и структурах на его основе.

Цель настоящей работы — выявить, какие параметры дефектов в структуре диоксида титана определяют скорость фотокаталитических реакций на поверхности. Решение этой проблемы имеет первостепенное значение для практических приложений в области экологии, например при разработке фотокаталитических фильтров нового поколения на основе TiO_2 с определенной дефектной структурой, обеспечивающей высокую скорость фотокаталитических реакций при освещении в видимом диапазоне спектра. Для решения поставленной задачи исследованы образцы TiO_2 , синтезированные двумя принципиально разными методами (сверхкритических флюидов (СКФ) и золь-гель), но имеющие примерно одинаковые удельные площади поверхности и размеры нанокристаллов. Для исследования полученных структур наряду с комплексом стандартных методов применен разработанный авторами уникальный метод определения положения энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне полупроводниковых наноматериалов на основе

спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [18].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод СКФ выбран одним из способов формирования нанокристаллического диоксида титана благодаря возможности получения наноматериалов с высокой степенью гомогенности [19–22]. В процессе синтеза вместо углекислого газа [23] применяли 2-пропанол. Существенным преимуществом данного способа является то, что все используемые насосы охлаждаются, тем самым не изменяется температура в процессе синтеза. Кроме того, синтез осуществляется в непрерывном режиме, что дает возможность получать серии наночастиц с высокой степенью гомогенности при полном контроле параметров синтеза. Последнее, в свою очередь, позволяет получать наночастицы с размерами в диапазоне от 5 до 30 нм [19, 20]. В настоящей работе в реактор подавался раствор пропанол-2 : H_2O (19:1), доведенный до сверхкритического состояния ($t_c = 235.6^\circ\text{C}$, $P_c = 53.7$ бар), и 0.1 М раствор изопропоксида титана (ACROS 98%) в пропанол-2. Скорость подачи реагентов удерживалась постоянной и составляла 20 мл/мин. Параметры образцов TiO_2 , полученных методом СКФ (далее TiO_2 -СКФ), представлены в табл. 1.

Для приготовления легированных образцов диоксида титана использован наиболее распространенный ввиду относительной простоты и дешевизны золь-гель-метод формирования наноксидов. Так, образцы с примесью углерода (C- TiO_2) получены путем гидролиза тетраоксида титана с гидроксидом тетрабутиламмония с последующим отжигом в течение 1 ч при 450°C , 1 ч при 350°C и 2 ч при 200°C . Легированный азотом диоксид титана (N- TiO_2) получен путем осаждения гидроксида титана из раствора TiCl_4 (0.25 моль/л) при $\text{pH} = 5$ с добавлением аммиака. После выдерживания суспензии в течение суток осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе при температуре 80°C . Затем осадок измельчали и прокаливали в муфельной печи при темпера-

Таблица 1. Концентрации спиновых центров в исследуемых образцах

Образец	Размер наночастиц, нм	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Тип СЦ	Концентрация СЦ, спин/г	
				в темноте	при освещении
TiO_2 -СКФ25	25 ± 3	65 ± 7	Ti^{3+}, e^-	$(6.6 \pm 0.7) \times 10^{17}$	$(6.6 \pm 0.7) \times 10^{17}$
TiO_2 -СКФ12	12 ± 2	130 ± 13	Ti^{3+}, e^-	$(6.5 \pm 0.7) \times 10^{17}$	$(6.5 \pm 0.7) \times 10^{17}$
N- TiO_2	12 ± 2	120 ± 12	N•	$(9.3 \pm 0.9) \times 10^{15}$	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{16}$
			NO•	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{17}$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{17}$
C- TiO_2	22 ± 3	73 ± 8	C•	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^{17}$	$(7.3 \pm 0.7) \times 10^{17}$

туре 400°C на протяжении 5 ч и затем при 200°C на протяжении 1 ч. Параметры полученных образцов легированного TiO_2 представлены в таблице 1.

Размер полученных наночастиц и удельную площадь поверхности образцов определяли методом БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер) с использованием прибора Chemisorb 2750 (Micromeritics).

Спектры диффузного рассеяния света от полученных образцов регистрировали с помощью спектрографа LS-55 Perkin Elmer, работающего в спектральном диапазоне 200–900 нм со спектральной шириной щели от 2.5 до 20 нм.

Регистрацию спектров ЭПР проводили на ЭПР-спектрометре Bruker (Германия) ELEXSYS 500 (рабочая частота 9.5 ГГц — X-диапазон, чувствительность 5×10^{10} спин/Гс). Образцы помещали в кварцевые ампулы диаметром 4 мм. Для проведения экспериментов в циклах темновые условия — освещение — темновые условия использовали оптический резонатор. Освещение образцов осуществляли непосредственно в резонаторе спектрометра с помощью ртутной лампы высокого давления Bruker ELEXSYS ER 202 UV (мощность 50 Вт). Для выделения видимой области спектра использовали cut-off-фильтры. Для облучения образцов квантами света с заданной длиной волны применяли монохроматор МДР-3. Интенсивность фотовозбуждения образцов составляла приблизительно 15 мВт/см². Измерения проводили в интервале температур 30–300 К. Для предварительной оценки g -факторов использовали эталонный MgO, содержащий ионы Mn^{++} . Для определения числа СЦ сигналы ЭПР от исследуемого образца сравнивали со спектрами эталона $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Теоретическую обработку спектров ЭПР проводили при помощи программного обеспечения MatLab с надстроенным плагином EasySpin [24].

Для определения фотокаталитической активности (окислительной способности) образцов использована реакция фотодеградации красителя родамин 6Ж. Для этого краситель в количестве 4×10^{-8} М/см² наносился на поверхность диоксида титана из водного раствора. За изменением поверхностной концентрации красителя при облучении (либо в темноте) следили по величине диффузного отражения R на длине волны 530 нм (соответствует максимуму поглощения адсорбированного красителя), которая пересчитывалась в величину, пропорциональную поверхностной концентрации ($\sim (1 - R)^2/2R$), по формуле Кубелки–Мунка [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами СКФ и золь-гель были синтезированы образцы TiO_2 с близкими значениями размеров наночастиц и удельной площади поверхности (табл. 1), поскольку именно эти параметры в наибольшей степени определяют фотокаталитическую активность диоксида титана.

На рис. 1а приведен характерный вид спектров диффузного рассеяния света от образцов наночастиц TiO_2 -СКФ в диапазоне от 250 до 700 нм.

Из рис. 1а видно, что края поглощения (области λ от 350 до 380 нм) для исследуемых образцов практически идентичны, что косвенно свидетельствует о близких значениях ширины запрещенной зоны E_g этих структур. Значение E_g для исследуемых нанопорошков TiO_2 -СКФ опреде-

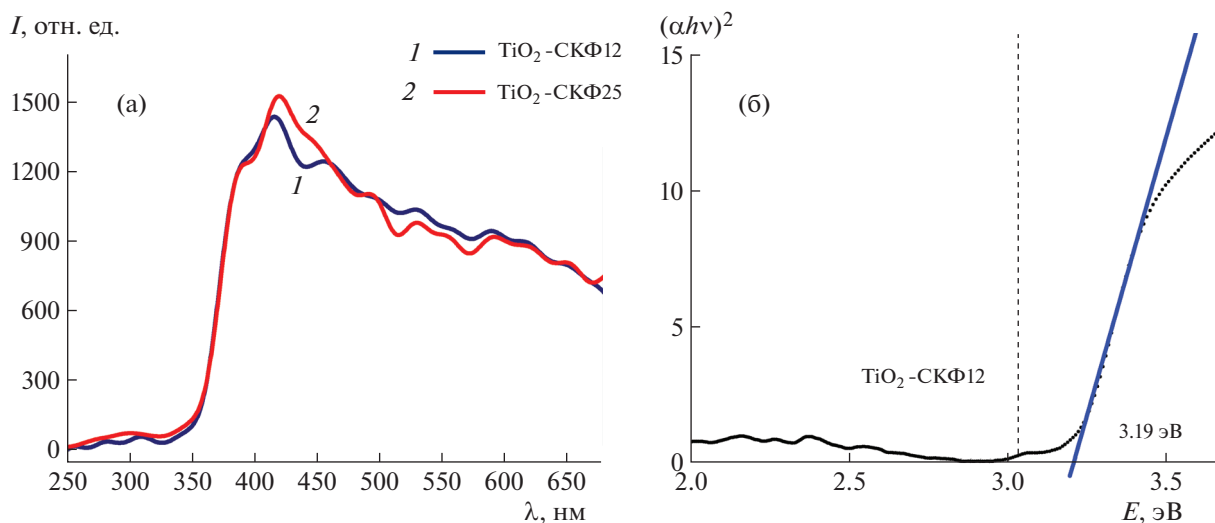


Рис. 1. Спектры диффузного рассеяния света порошков TiO_2 -СКФ с различным размером наночастиц (а); определение ширины запрещенной зоны на примере образцов TiO_2 -СКФ12 (б).

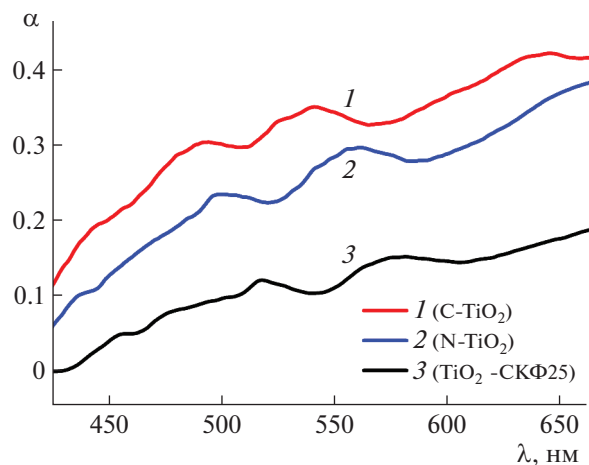


Рис. 2. Коэффициент поглощения света в видимой области спектра для порошков TiO_2 с различным химическим составом, синтезированных методами золь-гель и СКФ.

лено путем построения зависимости коэффициента поглощения от длины волны с использованием двухкомпонентной теории Кубелки и Мунка [25] (в предположении, что диффузно отраженное излучение является изотропным, а облучающий свет — монохроматическим). Согласно данной теории диффузное отражение R образца зависит только от отношения коэффициентов поглощения α и рассеяния S , а не отдельно от коэффициента рассеяния или коэффициента поглощения:

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} = F(R),$$

где $F(R)$ — функция Кубелки—Мунка.

Для определения ширины запрещенной зоны экспериментальные данные представлены в виде следующей зависимости (рис. 1б):

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g),$$

где A — константа, h — постоянная Планка, ν — частота излучения. Ширина запрещенной зоны E_g определялась точкой пересечения линейной экстраполяции данной зависимости с осью абсцисс. Согласно выполненным расчетам величина ширины запрещенной зоны для всех образцов TiO_2 -СКФ составляет 3.19 ± 0.05 эВ.

Аналогичные измерения выполнены для образцов диоксида титана, синтезированных золь-гель-методом и легированных азотом и углеродом. На рис. 2 представлены спектры поглощения указанных структур и для сравнения показан спектр образца TiO_2 -СКФ25. Как видно из данного рисунка, в видимой области спектра золь-гель-образцы обладают наиболее эффективным поглощением. Согласно выполненным расчетам величина ширины запрещенной зоны для N- TiO_2

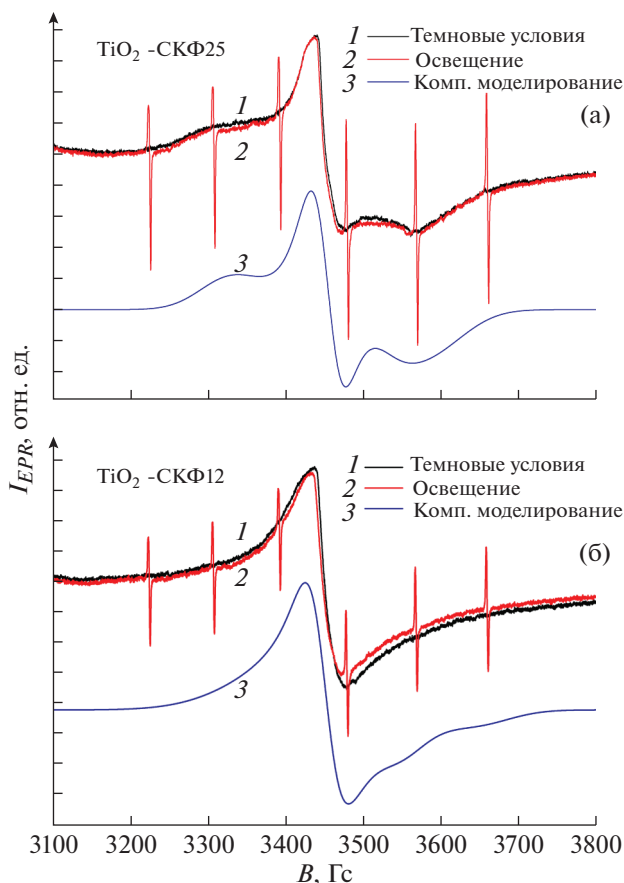


Рис. 3. Экспериментальные и теоретические спектры ЭПР образцов TiO_2 -СКФ25 (а) и СКФ12 (б). Секстет узких линий — спектр ЭПР эталона (MgO с ионами Mn^{2+}). $T = 300$ К.

и C- TiO_2 составляет 3.14 ± 0.05 эВ и 3.23 ± 0.05 эВ соответственно.

Перейдем к обсуждению экспериментальных результатов, полученных методом спектроскопии ЭПР. На рис. 3а представлены экспериментальные и теоретические спектры ЭПР образцов TiO_2 -СКФ25, зарегистрированные при комнатной температуре.

Как видно из рис. 3а, сигнал ЭПР представляет собой асимметричную линию. Моделирование показало, что спектр представляет собой суперпозицию двух сигналов со следующими параметрами: 1 — $g_1 = 1.985$, $H_1 = 80$ Гс, $g_2 = 1.938$, $H_2 = 110$ Гс и 2 — $g_1 = 2.001$, $H_1 = 40$ Гс, $g_2 = 1.999$, $H_2 = 50$ Гс. На основе анализа данных [26] эти сигналы могут быть приписаны: 1 — СЦ типа Ti^{3+} /кислородная вакансия, 2 — электронам в зоне проводимости, образующимся вследствие тепловой ионизации вакансий кислорода в TiO_2 . Обычно сигнал ЭПР от центров типа Ti^{3+} /кислородная вакансия в TiO_2 регистрируется при низких температурах (120 К и ниже) и, как правило, в усло-

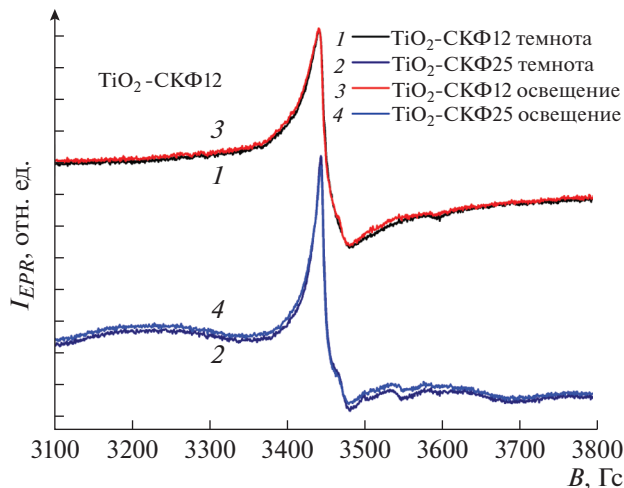


Рис. 4. Экспериментальные и теоретические спектры ЭПР образцов TiO_2 -СКФ в темновых условиях и при освещении, $T = 30$ К.

виях вакуума или после вакуумного отжига образцов (для увеличения концентрации вакансий). Необходимость низких температур обусловлена короткими временами релаксации СЦ. Наблюдаемое замедление процесса спин-решеточной релаксации, по-видимому, обусловлено изменением фононного спектра образцов, синтезированных методом СКФ. Как следует из рис. 3а, освещение образца не приводит к образованию новых СЦ и к перезарядке уже существующих. Это свидетельствует о том, что энергетические уровни Ti^{3+} -центров расположены вблизи дна зоны проводимости и что данные центры практически все ионизованы при комнатной температуре (т.е. являются парамагнитными).

На рис. 3б представлены спектры ЭПР образцов TiO_2 -СКФ с размером наночастиц 12 нм

(TiO_2 -СКФ12), зарегистрированные при температуре 300 К. Спектр ЭПР в данном случае представляет собой также асимметричную линию со следующими параметрами: 1 – $g_1 = 1.993$, $H_1 = 80$ Гс, $g_2 = 1.932$, $H_2 = 110$ Гс и 2 – $g_1 = 2.005$, $H_1 = 41$ Гс, $g_2 = 1.999$, $H_2 = 80$ Гс. По аналогии с предыдущим случаем указанные сигналы могут быть приписаны центрам типа Ti^{3+} /кислородная вакансия (1) и электронам в зоне проводимости (2).

Отметим, что, как и в случае образцов TiO_2 -СКФ25, никаких изменений в спектре ЭПР при освещении выявлено не было (рис. 3а и 3б).

Также выполнены измерения при температуре 30 К с целью обнаружения дополнительных СЦ, не детектируемых при 300 К вследствие коротких времен релаксации (рис. 4). Как показал эксперимент, каких-либо новых дефектных центров при низких температурах не наблюдалось.

Перейдем к анализу данных по образцам, синтезированным с помощью золь-гель-метода. На рис. 5 представлены спектры ЭПР образцов N- TiO_2 , зарегистрированные при температуре 300 (а) и 30 К (б) в темновых условиях и при освещении. На вставках к рисункам показаны теоретические спектры ЭПР, полученные путем компьютерного моделирования.

Из рис. 5 видно, что при низких температурах наблюдается суперпозиция сигналов ЭПР – сигнал, который имел место при 300 К, становится едва различим на фоне нового сигнала. Для определения природы детектируемых СЦ проведено компьютерное моделирование. Установлены следующие параметры линий ЭПР. При 300 К: g -тензор – $g_1 = 2.0085$, $g_2 = 2.0041$, $g_3 = 2.0039$, ширины линии ЭПР – $\Delta H_1 = 1.44$, $\Delta H_2 = 0.4$, $\Delta H_3 = 2.3$ Гс, константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) –

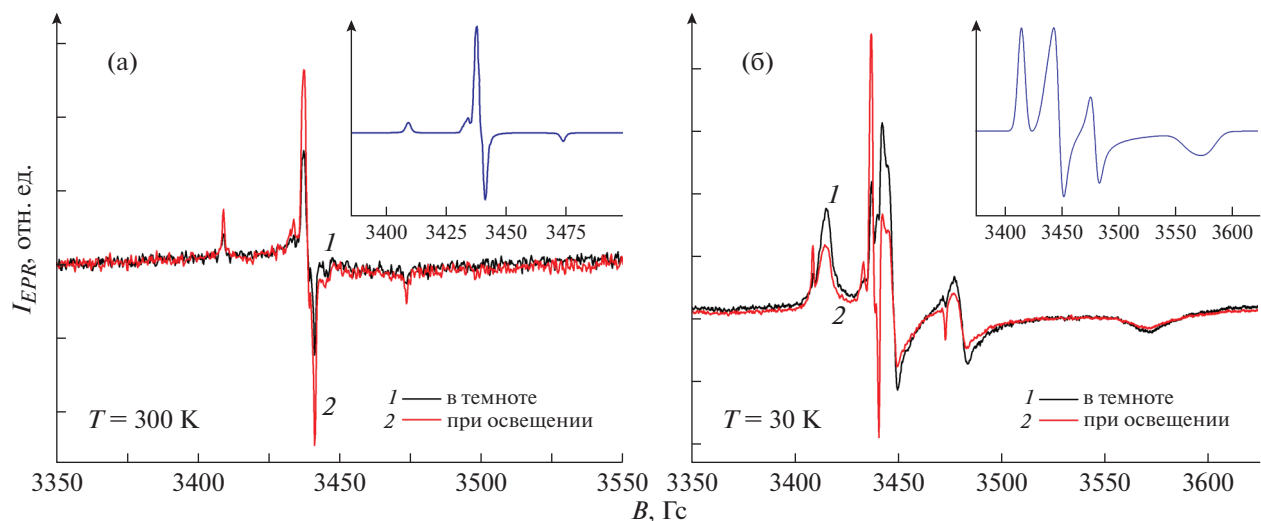


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов N- TiO_2 , зарегистрированные при температурах 300 (а) и 30 К (б). На вставках показаны теоретические спектры ЭПР.

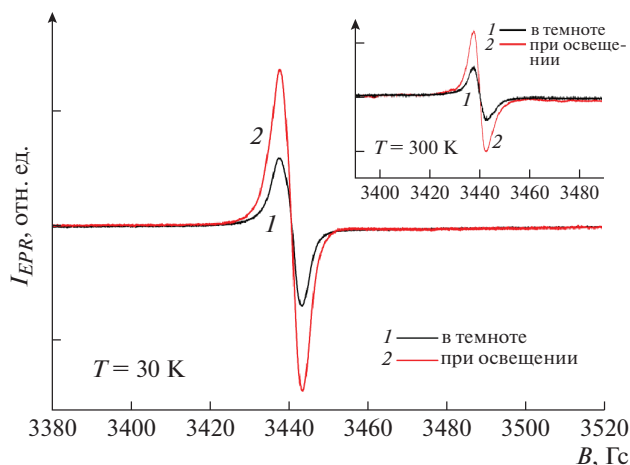


Рис. 6. Спектры ЭПР образцов C-TiO₂, зарегистрированные при температурах 30 и 300 К (на вставке) в темноте и при освещении.

$A_1 = 1.54$, $A_2 = 1.09$, $A_3 = 21.8$ Гс; при 30 К: $g_1 = 2.0039$, $g_2 = 1.999$, $g_3 = 1.928$, $\Delta H_1 = 18.5$, $\Delta H_2 = 9.3$, $\Delta H_3 = 22.7$ Гс, $A_1 = 0.5$, $A_2 = 21$, $A_3 = 6$ Гс. Следовательно, сигналы ЭПР с такими параметрами согласно [18, 26, 27] можно отнести к атомам азота N• (ядерный спин $I = 1$) с некомпенсированным спином электрона, которые были внедрены в TiO₂ в процессе синтеза, и к радикалам монокислота азота (NO•) [14, 26, 27].

Отметим, что освещение приводило к росту плотности N•-радикалов в 2 раза, одновременно с этим концентрация NO•-центров уменьшалась в 1.3 раза (рис. 5). Эффект освещения был обратим, что свидетельствует о перезарядке СЦ в нанокристаллах TiO₂ в цикле темновые условия – освещение – темновые условия, которая может происходить по следующему механизму: $N^- + h\nu \rightarrow N^\bullet + e^-$ (в зону проводимости); $NO^- + h\nu \rightarrow NO^\bullet + e^-$ (в зону проводимости). Первая фотоиндуцированная реакция объясняет рост концентрации N•-радикалов при освещении, а вторая – уменьшение концентрации NO•-центров.

На рис. 6 представлены спектры ЭПР образцов C-TiO₂, измеренные при температуре $T = 30$ К в темновых условиях и при освещении. На вставке к рисунку показаны спектры ЭПР при 300 К. Видно, что спектр ЭПР не претерпевает изменений при понижении температуры от 300 до 30 К и представляет собой одиночную симметричную линию с g -фактором, равным 2.0033, и шириной линии $\Delta H = 6$ Гс. Сигнал ЭПР с такими параметрами в соответствии с [28, 29] можно отнести к радикалам углерода С•, внедренным в кристаллическую решетку TiO₂ при синтезе образцов. Отметим, что освещение приводило к росту плотности С•-радикалов примерно в 2 раза (рис. 6). Как и в случае N-TiO₂, эффект освещения обратим и

может быть объяснен перезарядкой СЦ в нанокристаллах TiO₂ в цикле темновые условия – освещение – темновые условия, протекающей по следующему механизму: $C^- + h\nu \rightarrow C^\bullet + e^-$ (в зону проводимости). Указанная фотоиндуцированная реакция объясняет рост концентрации С•-радикалов при освещении.

Рассчитанные значения концентрации СЦ для всех исследуемых образцов представлены в таблице 1. Видно, что для TiO₂-СКФ указанные величины не зависят ни от удельной площади поверхности образцов, ни, как указывалось выше, от освещения. Это интересный экспериментальный результат; для его объяснения применена разработанная авторами оригинальная методика на основе ЭПР-спектроскопии по определению положения уровней СЦ в запрещенной зоне наноструктурированных полупроводниковых оксидов [18].

Облучение TiO₂-СКФ монохроматическим светом с различной длиной волны (энергией) в широком диапазоне ($\Delta\lambda = 350\text{--}900$ нм) не приводило к росту амплитуды соответствующего сигнала ЭПР. Таким образом, можно предположить, что уровни СЦ (Ti³⁺-центров) расположены в непосредственной близости от края зоны проводимости, практически все ионизованы уже при комнатной температуре (электроны в зоне проводимости), и данные СЦ могут быть лишь центрами рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда.

Результаты экспериментов по облучению N-TiO₂ монохроматическим светом представлены на рис. 7а и 7б. Из рисунка видно, что резкий скачок амплитуды сигнала ЭПР для N•-радикалов наблюдается при длине волны 650 нм, что соответствует энергии 1.9 эВ (рис. 7а). Поэтому можно предположить, что уровни энергии N•-радикалов в запрещенной зоне расположены на 1.9 эВ ниже дна зоны проводимости.

Зависимость амплитуды сигнала ЭПР для NO•-радикалов от длины волны света приведена на рис. 7б. Видно, что уменьшение амплитуды сигнала происходит при длине волны света, приблизительно равной 550 нм (2.3 эВ). Это свидетельствует о том, что уровни энергии NO•-радикалов расположены в запрещенной зоне на 2.3 эВ ниже дна зоны проводимости.

Зависимость амплитуды наблюдаемого в образцах C-TiO₂ сигнала ЭПР от длины волны света показана на рис. 7в. Из рисунка видно, что при $\lambda = 600$ нм (2.1 эВ) амплитуда сигнала ЭПР растет. Аналогично случаю для N• и NO•-СЦ можно сделать вывод, что уровни энергии С•-радикалов расположены в запрещенной зоне на 2.1 эВ ниже дна зоны проводимости.

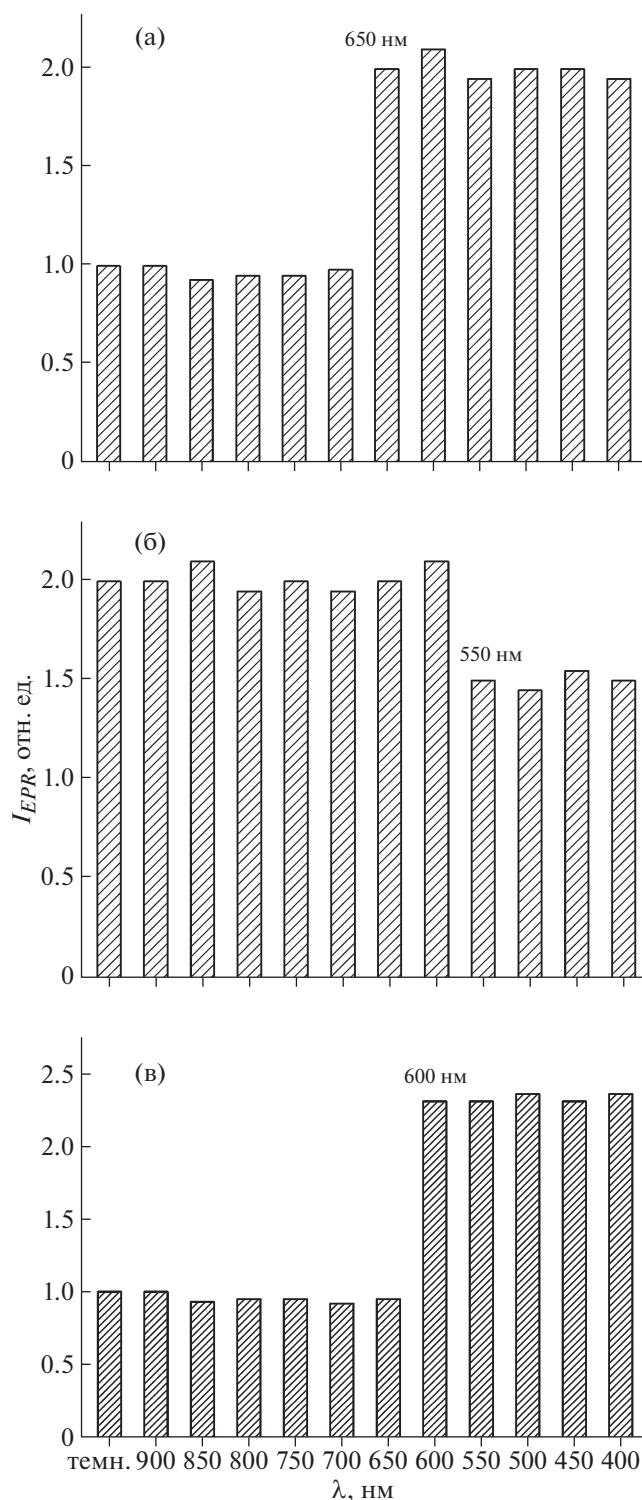


Рис. 7. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР для радикалов $N\bullet$ (а), $NO\bullet$ (б) и $C\bullet$ (в) от длины волны света для образцов $N-TiO_2$ (а, б) и $C-TiO_2$ (в), синтезированных методом золь-гель.

Полученные данные согласуются с результатами оптических измерений: в видимой области спектра сигнал поглощения в случае СКФ-образцов слабее, чем в случае золь-гель-структур. Дей-

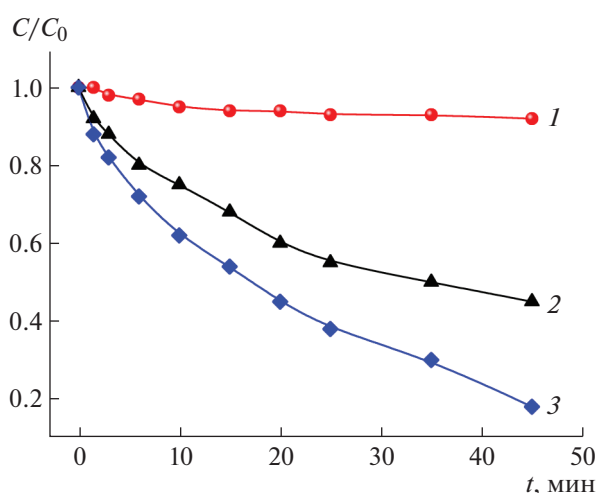


Рис. 8. Кинетики фотокатализа образцов TiO_2 -СКФ12 (1), $N-TiO_2$ (2) и $C-TiO_2$ (3), измеренные при фотовозбуждении образцов в диапазоне длин волн $\Delta\lambda = 400-750$ нм.

ствительно, в TiO_2 -СКФ отсутствуют дефекты, имеющие глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне TiO_2 и обеспечивающие поглощение в данном спектральном диапазоне.

Поскольку для практических применений фотокатализаторов важно, чтобы образцы имели высокую fotocувствительность в видимой области спектра, были проведены измерения кинетик фотокатализа с использованием изучаемых структур TiO_2 при облучении их светом в диапазоне длин волн $\Delta\lambda = 400-750$ нм. В качестве тестовой реакции использовалась реакция фотодегradации красителя родамин 6Ж (рис. 8). Как следует из рисунка, наибольшей фотокаталитической активностью обладают образцы $C-TiO_2$, в то время как СКФ-структуры имеют очень низкую скорость фотокатализа. Хотя концентрации дефектов в СКФ и $C-TiO_2$ примерно одинаковы, в образцах, легированных углеродом, им соответствуют уровни энергии вблизи середины запрещенной зоны, которые и дают вклад в поглощение света в видимой области спектра. Напротив, энергетические уровни СЦ в СКФ-образцах, соответствующие Ti^{3+} -центрам, расположены вблизи зоны проводимости и не участвуют в поглощении света в диапазоне длин волн 400–750 нм. Образцы $N-TiO_2$ также характеризуются высокой фотокаталитической активностью в видимом диапазоне спектра, но уступают $C-TiO_2$, что можно объяснить более высокой концентрацией примесных дефектов в последних.

Отметим, что концентрация СЦ не менялась в процессе хранения СКФ и золь-гель-образцов с момента приготовления (5 мес). Кроме того, в течение указанного периода все образцы характеризовались стабильными фотокаталитическими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование природы и основных параметров точечных дефектов (спиновых центров), а также оптических и фотокаталитических свойств образцов нанокристаллического TiO_2 , синтезированного различными методами, но с близкими размерами наночастиц и величинами удельной площади поверхности образцов. Методом ЭПР установлено, что основным типом спиновых центров в СКФ-образцах являются центры типа Ti^{3+} /кислородная вакансия и электроны в зоне проводимости, образующиеся вследствие тепловой ионизации вакансий. В легированных азотом и углеродом нанокристаллах TiO_2 зарегистрированы $\text{N}\bullet$ -, $\text{NO}\bullet$ - и $\text{C}\bullet$ -радикалы соответственно. Концентрация указанных примесных центров менялась при освещении образцов.

Применение для исследования СКФ и золь-гель-образцов разработанного авторами оригинального метода определения положения энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне полупроводниковых оксидов позволило дать ответ на важный вопрос, почему образцы с близкими величинами удельной площади поверхности и концентраций дефектов резко различаются фотокаталитической, в том числе фотокаталитической, в видимом диапазоне света. В результате анализа экспериментальных данных установлено, что для получения образцов с высокой фотокаталитической активностью в видимой области спектра необходимо внедрить в кристаллическую структуру TiO_2 примесные центры, энергетические уровни которых будут расположены глубоко в запрещенной зоне полупроводника. Описанные свойства проявляют легированные образцы C-TiO_2 и N-TiO_2 . Обнаружено, что дальнейший рост скорости фотокаталитического разложения красителя обеспечивается увеличением концентрации указанных примесных центров в образцах. Таким образом, впервые показано, что на скорость фотокаталитических реакций на поверхности нанокристаллов TiO_2 при освещении в видимой области спектра влияют примесные центры, внедренные в кристаллическую решетку диоксида титана в результате легирования, а не собственные дефекты в структуре TiO_2 . Полученные данные вносят важный вклад в разработку фоточувствительных и энергоэффективных (не требующих УФ-излучения) фотокаталитических материалов на основе нанокристаллического оксида титана.

Авторы выражают благодарность Б. Иверсену (Орхусский университет, Орхус, Дания) за помощь в синтезе СКФ-образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-23051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu D., Zi W., Sajjad S.D. et al. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 2632.
2. Schneider J., Matsuo M. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9919.
3. Sasan K., Zuo F. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 13369.
4. Oluwafunmilola O., Maroto-Valer M. // J. Photochem. Photobiol. C. 2015. V. 24. P. 16.
5. O'Regan B., Gratzel M. // Nature. 1991. V. 335. P. 737.
6. Mills A., Hunte S. // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 108. P. 1.
7. Chen X., Mao S. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2891.
8. Serpone N., Pelizzetti E. Photocatalysis: Fundamentals and Applications. New York: Wiley, 1989. 214 p.
9. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 69.
10. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // J. Photochem. Photobiol. C. 2000. V. 1. P. 1.
11. Rupa A.V., Divakar D., Sivakumar T. // Catal. Lett. 2009. V. 132. P. 259.
12. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. // Science. 2001. V. 293. P. 269.
13. Barbieriková Z., Plížingrová E., Motlochová M. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 232. P. 397.
14. Minnekhanov A.A., Le N.T., Konstantinova E.A. et al. // Appl. Magn. Reson. 2017. V. 48. P. 335.
15. Miyamoto N.S., Miyamoto R., Giamello E. et al. // Res. Chem. Intermed. 2018. V. 44. P. 4577.
16. Sviridova T.V., Sadovskaya L.Yu., Shchukina E.M. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2016. V. 327. P. 44.
17. Sviridova T.V., Sadovskaya L.Yu., Konstantinova E.A. et al. // Catal. Lett. 2019. V. 149. P. 1147.
18. Konstantinova E.A., Minnekhanov A.A., Kokorin A.I. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 10248.
19. Татаренко К.А., Лазарев А.В. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2015. Т. 10. № 4. С. 4.
20. Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Supercrit J. // Fluids. 2006. V. 38. P. 242.
21. Camarillo R., Tostón S., Martínez F. et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2017. V. 92. P. 1710.
22. Camarillo R., Ríaldos D., Jiménez C. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 147. P. 70.
23. Кротова Л.И., Миронов А.В., Попов В.К. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2013. Т. 8. № 1. С. 36.
24. Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. P. 42.
25. Wedland W., Hecht H. // Reflectance Spectroscopy. New York: Intersci. Publ., 1966. 187 p.
26. Kokorin A.I., Bahnemann D.W. // Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors / Eds. Kokorin A.I., Bahnemann D.W. Utrecht, Boston: VSP-Brill Acad. Publ., 2003. P. 203.
27. Livraghi S., Czoska A.M., Paganini M.C. et al. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 160.
28. Minnekhanov A.A., Deygen D.M., Konstantinova E.A. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2012. 7:333.
29. Shimizu T., Kumeda M., Kiriya Y. // Solid State Commun. 1981. V. 37. P. 699.