

## Наноструктурированные микросферы на основе наноксида титана с функцией накопления заряда для пролонгированного катализа

Е. А. Константинова<sup>+\*×</sup>, А. А. Миннеханов<sup>\*1)</sup>, Е. В. Кытина<sup>+</sup>, Г. В. Трусов<sup>°</sup>

<sup>+</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>×</sup>Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Россия

<sup>°</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 сентября 2020 г.

После переработки 22 сентября 2020 г.

Принята к публикации 22 сентября 2020 г.

Синтезированы наногетероструктуры на основе оксидов титана, ванадия, молибдена и вольфрама, ассемблированные в форме микросфер, и исследованы их структурные и фотоэлектронные свойства. Показано, что скорость фотокатализа существенно увеличивается при переходе к микросферам, состоящим из нескольких оксидов металлов. Выявлена связь между данной величиной, количеством парамагнитных центров  $V^{4+}$  и временем их релаксации после выключения освещения. Установлено, что пространственное разделение фотовозбужденных носителей заряда между различными наноксидами в составе гетероструктур приводит к накоплению заряда в них и пролонгированному катализу, что свидетельствует об их перспективности для практического использования в качестве основного материала фотокаталитических фильтров для очистки окружающей среды.

DOI: 10.31857/S1234567820200112

Наноструктурированные материалы в течение нескольких десятилетий постоянно находятся в центре внимания исследователей благодаря своим уникальным свойствам [1, 2]. Среди них можно выделить полупроводниковые оксиды металлов, представляющие несомненный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладных целей [3, 4]. Так, например, неослабевающий интерес к наночастицам диоксида титана ( $TiO_2$ ) на протяжении многих лет обусловлен возможностью его использования в качестве основного компонента для создания фотокаталитических систем нового поколения [5]. Это связано как с высокой доступностью данного фотокатализатора, так и с его безопасностью для здоровья человека. В то же время, хорошо известен главный недостаток  $TiO_2$  – большая ширина запрещенной зоны ( $E_g \approx 3.2$  эВ для анатаза), что требует использования ультрафиолетового (УФ) излучения для его эффективной работы. Для контроля  $E_g$  прибегают либо к изменению структуры  $TiO_2$  (например, путем формирования мезокристаллов [6, 7]), либо к вариации его химического состава путем легирования азотом, углеродом, хромом и другими атомами неметаллов и

металлов [8–10]. В последнее время в научной среде набирает популярность другая стратегия улучшения фотоактивности  $TiO_2$ , а именно – пролонгированное действие катализаторов на его основе в темноте при условии предварительного облучения УФ или видимым светом. Такой эффект достигается путем использования наногетероструктур типа “ $TiO_2$ /оксид металла”, что делает возможным пространственное разделение носителей заряда – электронов и дырок – в них и их последующее сохранение при подавленной рекомбинации [11–13]. В работах [14–16] получены и исследованы представляющие интерес для практических приложений фотокатализаторы на основе гетеропереходов  $TiO_2/MoO_3$  и  $TiO_2/WO_3$  в форме микросфер. Исследования по совершенствованию методов синтеза фотокатализаторов на основе  $TiO_2$  до сих пор активно продолжаются с целью получения более энергоэффективных и стабильных структур. В данной работе получены и исследованы наноструктурированные микросферы, состоящие из большого числа оксидов металлов в различной комбинации ( $TiO_2/WO_3/V_2O_5$ ,  $TiO_2/MoO_3/WO_3/V_2O_5$ ), в которых наблюдается рост скорости фотокаталитических реакций и пролонгированное каталитическое действие после прекращения освещения по сравнению

<sup>1)</sup>e-mail: minnekhanov@physics.msu.ru

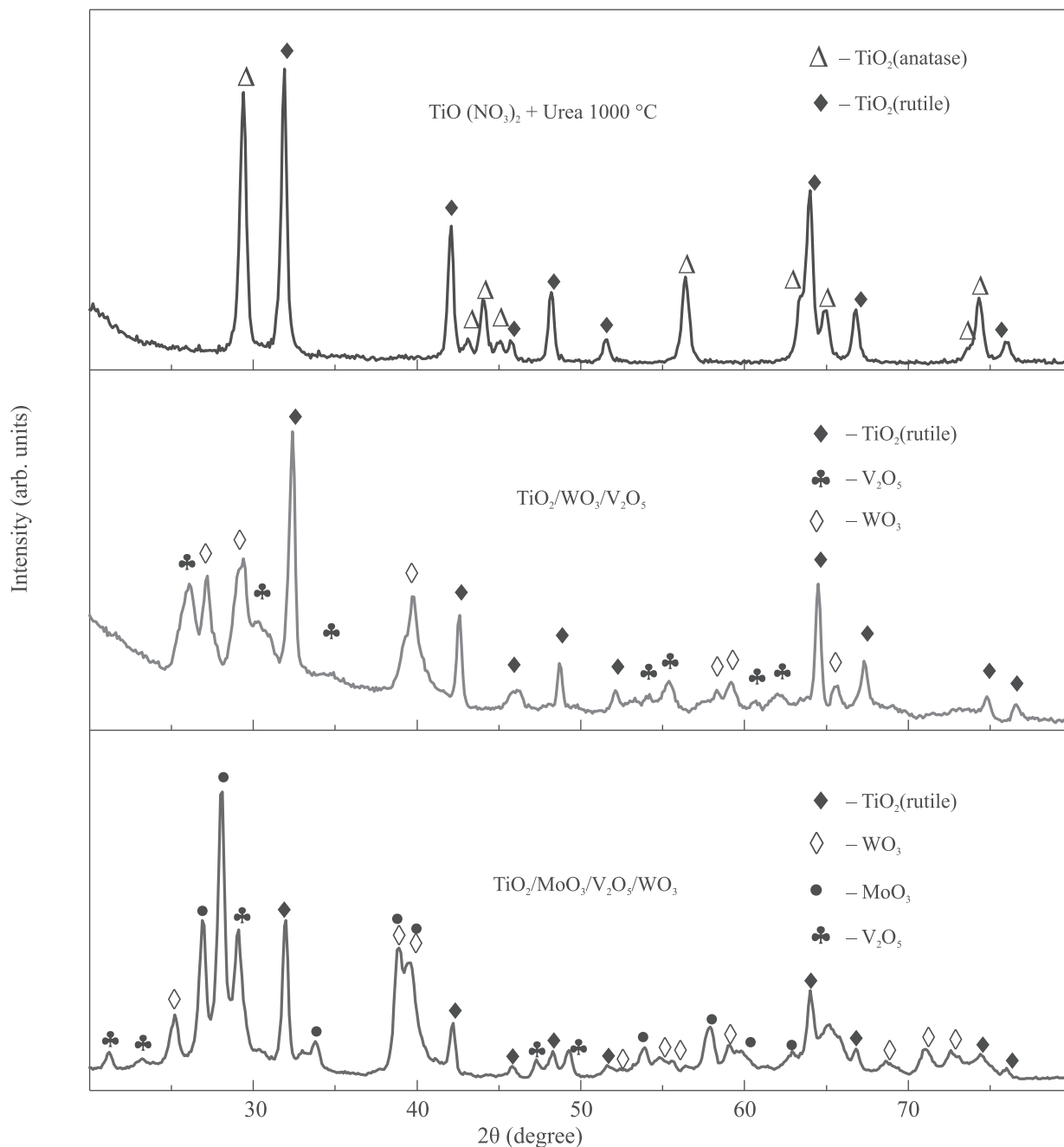


Рис. 1. (Цветной онлайн) Дифрактограммы исследуемых микросфер

с мономикросферами (состоящими только из  $\text{TiO}_2$ ), что важно с точки зрения энергосбережения. Впервые нами установлен факт накопления фотоиндуцированного заряда в полученных микросферах с помощью разработанного нами метода на основе спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), о котором мы сообщали в работе [13].

Для формирования указанных микросфер использовался усовершенствованный нами метод пи-

ролиза аэрозолей, подробно описанный в работах [16, 17]. Также для сравнения были синтезированы микросферы, состоящие только из наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Установка состояла из регулятора расхода газа РРГ-10, ультразвукового распылителя ИИ-8 и лабораторной трубчатой печи СУОЛ-0,4.4/12-М2-У4.2 с кварцевым реактором и фильтром Шотта. Температура отжига образцов составляла  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве прекурсоров металлов использовались нитрат тита-

**Таблица 1.** Средний диаметр наночастиц оксидов металлов в микросферах и их удельная площадь поверхности  $S$ . А – анатаз, R – рутил

Образец	$d_{\text{TiO}_2}$ , А/R, нм	$d_{\text{MoO}_3}$ , нм	$d_{\text{WO}_3}$ , нм	$d_{\text{V}_2\text{O}_5}$ , нм	$S$ , м <sup>2</sup> /г
TiO <sub>2</sub>	24 ± 2/28 ± 3	–	–	–	55 ± 6
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–/32 ± 3	–	12 ± 1	11 ± 1	78 ± 7
TiO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> /WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–/30 ± 3	23 ± 2	18 ± 2	21 ± 2	58 ± 6

нила, паравольфрамат аммония, парамолибдат аммония, метаванадат аммония. В качестве легирующей азотом добавки использовалась мочевины.

Удельную площадь поверхности образцов определяли по методу БЭТ (Брунауэр–Эммет–Теллер) с использованием анализатора Chemisorb 2750 (Micromeritics). Дифракцию рентгеновских лучей (XRD) на порошках измеряли при помощи дифрактометра ДРОН-4 (CuK<sub>α</sub> излучение). Расчет ОКР производился по формуле Шеррера, приборное уширение составило 0.09°. Регистрация спектров ЭПР проводилась в X-диапазоне на спектрометре Bruker ELEXSYS-500 (ЦКП МГУ им. М. В. Ломоносова) при температуре 300 К. Микросферы освещались непосредственно в резонаторе спектрометра в диапазоне 450–900 нм. В качестве источника света использовалась галогеновая лампа. Интенсивность освещения составляла 40 мВт·см<sup>-2</sup>. Для изучения фотокаталитической активности (окислительной способности) образцов на их поверхность наносился краситель Родамин 6Ж из водного раствора. Изменение концентрации красителя определяли по величине диффузного отражения  $R$  на длине волны 530 нм (максимум поглощения адсорбированного красителя). Далее  $R$  пересчитывалось в величину, пропорциональную поверхностной концентрации ( $\sim (1 - R)^2/2R$ ), по методу Кубелки–Мунка [18].

Данные, полученные методом XRD (рис. 1), свидетельствуют о том, что исследуемые образцы представляют собой ансамбли нанокристаллов различного размера и фазового состава. При этом диоксид титана имеет две фазы – анатаз и рутил. Размеры наночастиц, рассчитанные по уширению линий в дифрактограммах, представлены в таблице 1. Также в таблице 1 приведена удельная площадь поверхности образцов.

Перейдем к обсуждению результатов по фотокатализу на исследуемых структурах. Кинетики фотокатализа были получены при облучении микросфер светом в диапазоне длин волн  $\Delta\lambda = 450\text{--}900$  нм (рис. 2). Видно, что в образцах TiO<sub>2</sub> процесс деградации красителя прекращался после выключения освещения ( $t = 20$  мин). Анализ приведенных зависимостей показывает, что в серии микросфер

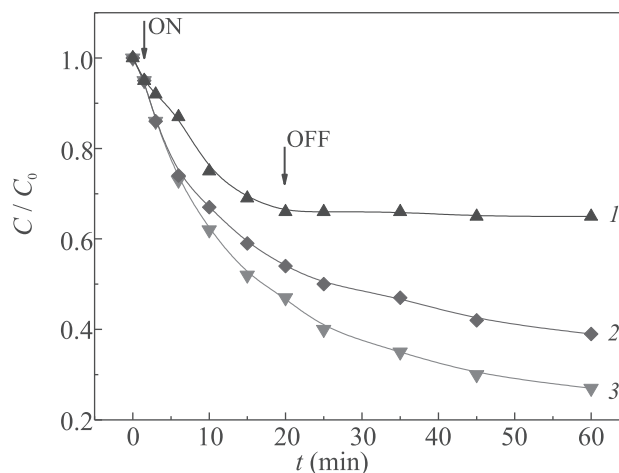


Рис. 2. (Цветной онлайн) Кинетики фотокатализа для образцов: TiO<sub>2</sub> (1), TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2), TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3) при фотовозбуждении в видимом диапазоне спектра. Стрелками показаны моменты включения ( $t = 0$ ) и выключения освещения ( $t = 20$  мин).  $C_0$  – концентрация красителя в момент времени  $t = 0$ ,  $C$  – концентрация красителя в момент времени  $t$ . Образцы легированы азотом

TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> трехсоставные микросферы обладают наибольшей фотоактивностью в видимом диапазоне спектра. Микросферы из четырех оксидов начинают уступать трехсоставным, вероятно, вследствие роста конкурирующего процесса – рекомбинации носителей заряда на дефектах.

После выключения освещения ( $t = 20$  мин) процесс деградации красителя в комбинированных микросферах продолжался (рис. 2), что свидетельствует о подавлении рекомбинации фотовозбужденных электронов и дырок. Мы предполагаем, что это происходит вследствие перераспределения фотогенерированных в данном оксиде металла носителей заряда (например, в TiO<sub>2</sub>, как наиболее фотоактивном) между другими оксидами в составе микросфер. Наиболее интенсивный темновой катализ наблюдался на гетероструктурах TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Из таблицы 1 следует, что удельные площади поверхности всех исследуемых образцов отличаются друг относительно друга незначительно, что позволяет сделать вывод

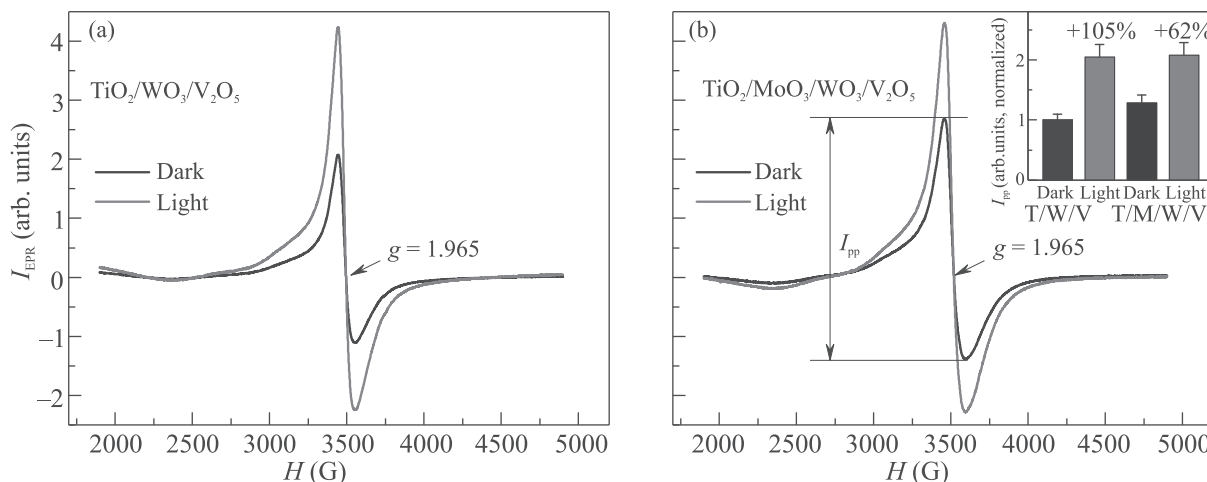


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Спектры ЭПР  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  микросфер в темноте и при освещении. (б) – Спектры ЭПР  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  структур в темноте и при освещении. На вставке приведены интенсивности спектров “от пика до пика”  $I_{pp}$  для исследуемых образцов

о ключевой роли гетеропереходов (интерфейсов), а также дефектов кристаллической решетки в фотокаталитической активности структур подобного составного типа. Большая часть данных дефектов в полупроводниковых наноксидах находится в парамагнитном состоянии, поэтому образцы были изучены методом ЭПР (рис. 3).

Как видно из рис. 3а и б, сигналы ЭПР представляют собой широкие асимметричные линии с  $g_{\text{eff}} = 1.965$ . Такие уширенные спектры ЭПР характерны для ионов ванадия  $\text{V}^{4+}$  с очень высокой локальной концентрацией парамагнитных центров (ПЦ), между которыми наряду с диполь-дипольным также наблюдается сильное спин-обменное взаимодействие [19, 20]. В уширение спектра также вносит вклад неразрешенное сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с парамагнитным ядром ванадия (спин ядра 7/2) [20]. Отметим, что интенсивность сигнала ЭПР была больше для  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  структур (рис. 3, вставка). При освещении образцов  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  наблюдалось увеличение интенсивности спектра ЭПР примерно в 2 и 1.5 раза, соответственно, что свидетельствует об увеличении концентрации  $\text{V}^{4+}$  центров. Мы предполагаем, что в исследуемых микросферах наряду с ПЦ присутствуют также непарамагнитные дефекты ( $\text{V}^{5+}$ ). Под действием света протекают следующие фотоиндуцированные реакции:  $\text{разец} + h\nu \rightarrow e + h$ ,  $\text{V}^{5+} + e \rightarrow \text{V}^{4+}$ . Таким образом, при освещении происходит накопление заряда в форме  $\text{V}^{4+}$ , причем данный эффект наиболее выражен для  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  микросфер.

Учитывая данные фотокатализа (рис. 2), можно сделать важный вывод, что скорость фотокатализа не всегда коррелирует с концентрацией дефектов. Существует некоторая, назовем ее оптимальной, концентрация дефектов, превышение которой вызывает усиление процессов рекомбинации носителей заряда, что отрицательно сказывается на окислительной способности исследуемых образцов. Такая ситуация имеет место для микросфер  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ . С другой стороны, количество ПЦ в трехсоставных структурах отражает именно то оптимальное значение, которое обеспечивает как эффективную генерацию носителей заряда при освещении образцов видимым светом (вследствие примесного поглощения), так и невысокую скорость их рекомбинации на дефектах.

С целью сравнения с данными по фотокатализу мы исследовали релаксацию аккумулированного на центрах ванадия заряда в микросферах с помощью предложенного нами ранее метода [13]. На рисунке 4 представлены кинетики данного процесса. После выключения освещения через определенные промежутки времени мы регистрировали спектры ЭПР и определяли интенсивность сигнала ЭПР. Как видно из рис. 4, процесс “стекания” заряда существенно замедлен в структурах  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  и продолжается более двух суток.

Для образцов  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  данный процесс по-прежнему имеет долговременной характер, но длится меньше – чуть более суток (рис. 4). В то же время, микросферы моносостава  $\text{TiO}_2$  релаксируют достаточно быстро, полностью теряя накоп-

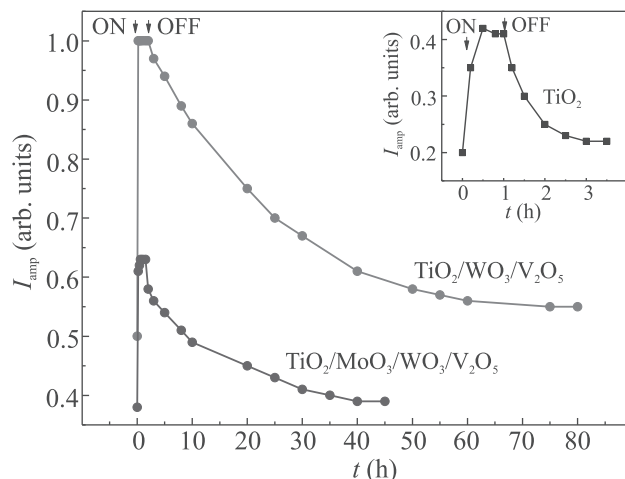


Рис. 4. (Цветной онлайн) Кинетики релаксации интенсивности сигнала ЭПР  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$  (на вставке) микро-сфер после выключения освещения (OFF)

ленный заряд примерно в течение полутора часов. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами по фотокатализу. Так, микросферы с самой замедленной релаксацией заряда ( $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ ) характеризуются наиболее высокой скоростью фотокатализа (ср. рис. 2 и 4). И наоборот – быстрая потеря накопленного под действием освещения заряда приводит к прекращению каталитического процесса после выключения света. Действительно, в случае односоставных микросфер генерация и рекомбинация происходят в одном и том же оксиде металла (фотовозбужденные электроны и дырки не разделены пространственно).

Путем периодического контроля фотокаталитических свойств исследуемых микросфер в зависимости от времени хранения было установлено, что образцы характеризуются временной стабильностью фотокаталитических свойств (изменения скорости фотокатализа в процессе хранения не превышали 10%, что лежит в диапазоне погрешности).

Таким образом, в данной работе получены перспективные для прикладных целей фотокатализаторы в виде многосоставных микросфер (состоящих из трех и четырех оксидов металлов). В полученных образцах обеспечивается пространственное разделение носителей заряда за счет использования гетероструктур, что в свою очередь создает условия для пролонгированного катализа в течение длительного времени (более двух суток) даже в отсутствие освещения. Для микросфер эффект накопления заряда (в форме  $\text{V}^{4+}$ ) выявлен с помощью ЭПР-спектроскопии, что наряду с важностью данного ре-

зультата для дальнейшего практического использования полученных фотокатализаторов в качестве основных элементов энергосберегающих фотокаталитических фильтров для очистки окружающей среды демонстрирует эффективность предложенного нами метода для диагностики эффекта накопления заряда в наноструктурированных материалах. Обнаружена корреляция между кинетическими зависимостями фотокатализа и интенсивностью сигнала ЭПР.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта # 18-29-23051. Также один из авторов (Г. В. Трусов) дополнительно благодарен за финансовую поддержку Министерству науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (# К2-2019-007), осуществляемой постановлением правительства от 16 марта 2013, # 211.

1. Н. И. Петров, В. И. Пустовойт, Письма в ЖЭТФ **109**(1), 19 (2019).
2. S. Sakthivel and H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4908 (2003).
3. Е. В. Харин, Е. Н. Шефтель, В. А. Теджетов, Письма в ЖЭТФ **44**(10), 29 (2018).
4. R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2421 (2014).
5. *TiO<sub>2</sub> photocatalysis, fundamentals and applications*, ed. by A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, Bkc Inc., Tokyo (1999), p. 9.
6. O. V. Boytsova, A. A. Sadovnikov, K. E. Yarov, A. N. Beltiukov, A. E. Baranchikov, V. K. Ivanov, X. Zhong, D. J. Lewis, P. O'Brien, and A. J. Sutherland, *CrystEngComm*. **19**, 3281 (2017).
7. M. Inoguchi, M. Afzaal, N. Tanakaa, and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **22**, 25123 (2012).
8. J. C. S. Wu and C. H. Chen, *J. Photochem. Photobiol. A* **163**, 509 (2004).
9. T. Ohno, T. Mitsui, and M. Matsumura, *Chem. Lett.* **32**, 364 (2003).
10. A. A. Minnekhanov, N. T. Le, E. A. Konstantinova, and P. K. Kashkarov, *Appl. Magn. Reson.* **48**, 335 (2017).
11. J. X. Low, J. G. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, *Adv. Mater.* **29**, 1601694 (2017).
12. Y. Cho, S. Kim, B. Park, Ch.-L. Lee, J. K. Kim, K.-S. Lee, I. Y. Choi, J. K. Kim, K. Zhang, S. H. Oh, and J. H. Park, *Nano Lett.* **18**, 4257 (2018).
13. А. А. Миннеханов, Е. В. Вахрина, Е. А. Константинова, П. К. Кашкаров, Письма в ЖЭТФ **107**(4), 270 (2018).
14. Y. Wei, Y. Huang, Y. Fang, Y. Zhao, D. Luo, Q. Guo, L. Fan, and J. Wu, *Mater. Res. Bull.* **119**, 110571 (2019).

15. M. Yan, G. Li, C. Guo, W. Guo, D. Ding, S. Zhanga, and S. Liu, *Nanoscale* **8**, 17828 (2018).
16. E. A. Konstantinova, A. A. Minnekhanov, G. V. Trusov, and V. G. Kytin, *Nanotechnology* **31**, 345207 (2020).
17. A. Tarasov, A. Minnekhanov, G. Trusov, E. Konstantinova, A. Zyubin, T. Zyubina, A. Sadovnikov, Y. Dobrovolsky, and E. Goodilin, *J. Phys. Chem. C* **119**(32), 18663 (2015).
18. W. Wedland and H. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Intersci. Publ., N.Y. (1966), p. 306.
19. К. И. Замараев, Ю. Н. Молин, К. М. Салихов, *Спиновый обмен*, Наука, Новосибирск (1977), с. 320.
20. E. A. Konstantinova, A. A. Minnekhanov, A. I. Kokorin, T. V. Sviridova, and D. V. Sviridov, *J. Phys. Chem. C* **122**, 10248 (2018).