

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Физический факультет

На правах рукописи

Миннеханов Антон Анурович

**Фотоэлектронные процессы в наноструктурированных
материалах на основе диоксида титана с
парамагнитными центрами**

01.04.10 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н., проф.

Константинова Елизавета Александровна

Москва, 2018

Содержание

Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1. Диоксид титана: структурные и физико-химические свойства	13
1.2. Практическое применение диоксида титана. Фотокатализ	16
1.3. Способы повышения эффективности фотодеградациии токсичных примесей с использованием диоксида титана	23
1.3.1. Изменение размера частиц	23
1.3.2. Легирование	25
1.3.3. Модификация поверхности	28
1.3.4. Создание гетероструктур типа диоксид титана / металлооксид	29
1.4. Методы синтеза нанокристаллического диоксида титана	30
1.4.1. Золь-гель метод	31
1.4.2. Гидротермальный метод	32
1.4.3. Метод гидролиза в обратных мицеллах	34
1.4.4. Газофазные методы	34
1.4.5. Синтез легированного TiO_2	36
1.5. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса как метод исследо- вания диоксида титана	37
1.5.1. Центры Ti^{3+} (вакансии кислорода)	38
1.5.2. Кислородные радикалы	38
1.5.3. Примесные центры	40
Выводы из литературного обзора и постановка задачи исследования	44
Глава 2. Образцы и методика эксперимента	46
2.1. Образцы	46
2.1.1. Диоксид титана, легированный углеродом	46
2.1.2. Диоксид титана, легированный азотом	47
2.1.3. Мезокристаллы диоксида титана, содержащие фтор и углерод	48
2.1.4. Гетероструктуры на основе оксидов титана, молибдена и ванадия	49

2.2.	Методы изучения морфологии и оптических свойств образцов	50
2.3.	Методика измерений спектров ЭПР	51
2.4.	Компьютерное моделирование спектров ЭПР	52
Глава 3. Изучение фотоиндуцированных реакций парамагнитных центров в легированном диоксиде титана		56
3.1.	Парамагнитные центры в диоксиде титана, легированном углеродом	56
3.2.	Примесные дефекты в диоксиде титана, синтезированном золь-гель методом и легированном азотом	61
3.3.	Парамагнитные центры в образцах легированного азотом диоксида титана, полученного методом пиролиза гидролизированных аэрозолей	69
3.4.	Численное моделирование реакций примесных азотных центров при освещении	80
3.5.	Исследование временной стабильности оптических свойств образцов	85
	Основные результаты и выводы главы 3	92
Глава 4. Влияние освещения на электронные свойства мезокристаллов и наногетероструктур на основе диоксида титана		93
4.1.	Парамагнитные центры в мезокристаллах диоксида титана	94
4.2.	Гетероструктуры на основе оксидов титана, молибдена и ванадия: парамагнитные центры и оптические свойства	101
4.3.	Особенности процессов накопления заряда в наногетероструктурах диоксид титана / оксид молибдена	107
	Основные результаты и выводы главы 4	115
Заключение		117
Благодарности		119
Литература		120

Список сокращений

CVD	chemical vapor deposition (химическое осаждение из газовой фазы)
DFT	теория функционала плотности состояний
PEG	полиэтиленгликоль
БЭТ	метод Брунауэра–Эммета–Тейлора
ИК	инфракрасный
КРЭ	квантово-размерный эффект
МФП	метод микроволновой фотопроводимости
ПАВ	поверхностно-активные вещества
ПО	программное обеспечение
ПЦ	парамагнитные центры
ПЭГ	полиэтиленгликоль
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СТВ	сверхтонкое взаимодействие
УФ	ультрафиолетовый
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс

Введение

Актуальность работы.

За почти пятидесятилетнюю историю активного изучения диоксида титана (TiO_2) и структур на его основе было сделано множество фундаментальных открытий, позволивших найти для него новые и весьма неожиданные области применения. Так, диоксид титана, использующийся традиционно в качестве белого красителя, благодаря своим полупроводниковым свойствам, доступности и простоте синтеза стал одним из самых перспективных фотокатализаторов, и сегодня это направление продолжает активно развиваться. Отправной точкой изучения фотокаталитической активности диоксида титана стала публикация Фуджисимы и Хонды в журнале *Nature* 1972 года [1], в которой была показана возможность фотоэлектрохимического разложения молекул воды при действии ультрафиолетового (УФ) излучения в присутствии TiO_2 . Уже в 1977 году была установлена фотокаталитическая активность TiO_2 в отношении органических молекул [2; 3], а в 1983 году диоксид титана впервые был применен для очистки окружающей среды [4; 5]. В 1991 году Гретцель и соавторы нашли применение TiO_2 в солнечной энергетике [6], создав т.н. сенсibilизированный красителем солнечный элемент (в русскоязычной литературе — ячейка Гретцеля), после чего объем публикаций по теме TiO_2 значительно возрос и продолжает расти. Уникальные физико-химические свойства TiO_2 нашли применение в медицине, фармацевтике, сенсорике, фотовольтаике, в создании супергидрофильных (незапотевающих) стекол и в других областях [7–10].

В то же время, широкое применение TiO_2 в качестве фотоактивного материала ограничено некоторыми серьезными проблемами [11; 12]. Одна из них заключается в низкой фоточувствительности TiO_2 в видимой области спектра вследствие большой ширины его запрещенной зоны ($\sim 3,2$ эВ — соответствует УФ свету). Это не позволяет использовать устройства на основе TiO_2 при естественном или искусственном освещении, что неизбежно приводит к увеличению материальных затрат на их производство, эксплуатацию и обслуживание в связи с усложнением конструкции. Существует несколько методов, позволяющих расширить область поглощения TiO_2 в видимую область спектра, наиболее эффективным из которых является легирование кристаллической решетки TiO_2 атомами металлов и неметаллов [13–15]. Это приводит к необходимому результату вследствие эффективного «сужения» запрещенной зоны материала за счет примесного поглощения света. Однако известен и ряд проблем, возникающих при легировании TiO_2 , решить которые на сегодня не

удалось — например, рекомбинация фотовозбужденных носителей заряда, участвующих в фотокаталитических реакциях, на примесных центрах. В целом, объемная и поверхностная рекомбинация носителей заряда является серьезной проблемой и для нелегированного TiO_2 , особенно в форме наночастиц. Одним из подходов к решению данной проблемы является создание структур, в которых различными способами осуществляется пространственное разделение электронов и дырок. Однако и в этом случае решить проблему до конца не удастся, поскольку на первый план выходят новые и зачастую нетривиальные задачи — например, повышение стабильности фотокатализатора.

Таким образом, в настоящее время наиболее актуальной задачей является разработка на основе TiO_2 новых материалов, удовлетворительных как с точки зрения простоты и доступности получения, так и с точки зрения получаемых фотокаталитических свойств, и последующее исследование связи морфологии образцов с их фотоэлектронными свойствами. Для фотокаталитических приложений наноструктурированного TiO_2 очень важно изучить особенности протекания фотоиндуцированных реакций дефектов в данном материале, которые, как правило, парамагнитны. Поэтому одним из наиболее информативных методов исследования фотоиндуцированных процессов в TiO_2 является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Цель и задачи диссертационной работы.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния морфологии и химического состава полупроводниковых структур на основе TiO_2 на фотоэлектронные процессы в них с участием парамагнитных дефектов. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить влияние освещения в широком спектральном диапазоне на природу и основные параметры дефектов в образцах нано- и микрокристаллического диоксида титана, легированного различными примесями, а также в мезокристаллах TiO_2 и наногетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$.
2. Выявить механизмы фотоиндуцированных реакций дефектов в указанных структурах. Исследовать процессы накопления фотовозбужденных носителей заряда в образцах.
3. Исследовать на предмет деградации оптоэлектронные свойства образцов легированного диоксида титана в процессе хранения при нормальных условиях и при повышенной температуре.

4. Определить оптимальные параметры синтеза исследуемых структур, обеспечивающие их наилучшую фоточувствительность в видимой области спектра и наибольшее время жизни фотовозбужденных носителей заряда в них.

Научная новизна.

В результате выполненных в диссертационной работе исследований были получены новые данные относительно природы парамагнитных центров и фотоэлектронных процессов с их участием в структурах на основе TiO_2 , а именно:

1. Выявлены и изучены парамагнитные углерод-ассоциированные центры в образцах легированного углеродом TiO_2 . Определены их параметры в темновых условиях и при освещении.

2. Обнаружена корреляция между концентрацией азотных дефектов в нанокристаллическом N- TiO_2 , величиной фотопроводимости и скоростью фотокатализа.

3. Методом ЭПР изучены фотоиндуцированные реакции N^\bullet -радикалов в образцах легированного азотом TiO_2 , синтезированных методом пиролиза гидролизированных аэрозолей. Проведено численное моделирование указанных реакций, результаты которого согласуются с экспериментом. Предложена зонная диаграмма образцов.

4. Предложена оригинальная методика исследования оптоэлектронных свойств образцов N- TiO_2 на предмет стабильности, в основе которой лежит одновременный контроль концентрации дефектов и величины примесного поглощения света. При помощи данной методики выявлена трансформация парамагнитных N^\bullet -радикалов в образцах в непарамагнитные центры при сохранении неизменным общего количества азотной примеси. Установлено, что длительное хранение при температурах вплоть до 80°C не приводит к снижению фотокаталитической активности образцов.

5. В мезокристаллах TiO_2 нового типа, синтезированных с использованием PEG-6000 в качестве матрицы, зарегистрированы парамагнитные дефекты Ti^{3+} в локальном окружении фтора, замещающего кислород в решетке TiO_2 . Установлено, что с ростом времени отжига мезокристаллов снижается степень упорядоченности составляющих их нанокристаллитов TiO_2 , что приводит к появлению новых типов ПЦ — Ti^{3+} /кислородная вакансия.

6. Методом ЭПР впервые изучены наногетероструктуры $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$, содержащие азот в качестве легирующей примеси TiO_2 . Установлено, что в образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ присутствуют N^\bullet -радикалы, концентрация которых возрастает при освещении в широком диапазоне спектра, а также Ti^{3+} -центры (поверхностной и объемной локализации) и центры типа Mo^{5+} . В образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ выявлены

парамагнитные ионы ванадия V^{4+} в очень высокой локальной концентрации. На основании данных ЭПР при освещении были построены зонные диаграммы оксидов, составляющих данные наногетероструктуры.

7. Разработана методика изучения процессов накопления заряда в наногетероструктурах TiO_2/MoO_3 при помощи метода ЭПР-спектроскопии с использованием N^\bullet -радикалов в качестве фоточувствительной «метки». Полученные при помощи указанной методики результаты указывают на сохранение зарядового состояния ПЦ в образцах TiO_2/MoO_3 в течение длительного времени (около 4 часов после прекращения освещения). Таким образом, показано, что исследуемые структуры обладают свойством накопления заряда.

8. Определены оптимальные параметры синтеза материалов различной морфологии на основе диоксида титана, обеспечивающие высокую фоточувствительность образцов при освещении светом видимого диапазона спектра.

Научная и практическая значимость.

Результаты, изложенные в диссертационной работе, могут быть интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Получены новые данные о фотоиндуцированных реакциях радикалов в структурах различного типа на основе TiO_2 , среди которых можно выделить такие оригинальные материалы как микросферы легированного азотом TiO_2 , мезокристаллы TiO_2 и наногетеропереходы TiO_2/MoO_3 и $TiO_2/MoO_3:V_2O_5$ с примесью азота. Результаты диссертации также устанавливают оптимальные параметры синтеза исследованных фотокатализаторов, обеспечивающие их наилучшую фотокаталитическую активность. Также в работе реализованы две оригинальные методики, имеющие особое значение в практическом плане: первая из них позволяет исследовать стабильность оптических и функциональных свойств фотокатализаторов на основе TiO_2 в процессе их хранения и эксплуатации, а вторая — изучать особенности процессов аккумуляции фотогенерированного заряда в наногетеропереходах TiO_2 /металлооксид с целью его дальнейшего использования в «темновом» катализе.

Автор защищает:

1. Полученные новые данные о парамагнитных дефектах в образцах легированного углеродом TiO_2 и о вариациях их основных параметров при освещении.

2. Обнаруженную связь между концентрацией азотных дефектов в образцах нанокристаллического N- TiO_2 , величиной фотопроводимости и скоростью фотокатализа.

3. Новые экспериментальные данные о фотоиндуцированных реакциях N^{\bullet} -радикалов в образцах легированного азотом TiO_2 , синтезированных методом пиролиза аэрозолей, численную модель указанных реакций и предложенную зонную диаграмму образцов.

4. Разработанную методику исследования временной стабильности оптоэлектронных свойств структур $N-TiO_2$, в основе которой лежит одновременный контроль концентрации дефектов и величины примесного поглощения света, а также выявленные при помощи данной методики новые данные о трансформациях N^{\bullet} -радикалов в образцах.

5. Установленную зависимость природы и свойств парамагнитных центров в мезокристаллах TiO_2 нового типа, синтезированных с использованием PEG-6000 в качестве матрицы, от параметров синтеза образцов.

6. Впервые полученные данные о положениях уровней энергии примесных и собственных парамагнитных центров в запрещенной зоне оксидов, составляющих наногетероструктуры TiO_2/MoO_3 и $TiO_2/MoO_3:V_2O_5$, содержащих азот в качестве легирующей примеси TiO_2 , а также построенные зонные диаграммы указанных оксидов.

7. Разработанную методику изучения процессов накопления заряда в наногетероструктурах TiO_2/MoO_3 при помощи метода ЭПР-спектроскопии с использованием N^{\bullet} -радикалов в качестве фоточувствительной «метки», и полученные при помощи указанной методики результаты.

Достоверность и обоснованность результатов.

Достоверность и обоснованность полученных в работе результатов определяется использованием комплекса современных экспериментальных методов исследования, а также сопоставлением экспериментальных данных с выводами теоретического анализа изучаемых процессов.

Апробация результатов.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях и научных школах:

1. Конференция Ломоносов (Москва, 2012, 2013, 2015, 2017).
2. VIII Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2012).
3. MRPM11 — The 11th International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media (Гилфорд, Великобритания, 2012).
4. The 6th EFEPW Winter School on Advanced EPR Spectroscopy (Реховот, Израиль, 2013).

5. Международная конференция по наноструктурированным материалам NANO 2014 (Москва, 2014).

6. 57-я научная конференция МФТИ «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в области физики» (Москва-Долгопрудный, 2014).

7. EUROMAR-2015 (Прага, Чехия, 2015).

8. X Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2016).

9. XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, Россия, 2016).

10. Modern Development of Magnetic Resonance 2017 (Казань, 2017).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-32-00800 «Фотоэлектронные свойства легированного диоксида титана», а также в рамках ГК № 16.513.11.3141 «Разработка нового функционального материала на основе легированного нанокристаллического диоксида титана с высокой концентрацией радикалов».

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых изданиях, индексируемых в базах Web of Science, Scopus и RSCI, и в 12 тезисах докладов конференций.

1. Minnekhanov A.A., Deygen D.M., Konstantinova E.A., Vorontsov A.S., Kashkarov P.K. Paramagnetic properties of carbon-doped titanium dioxide // *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7:333.

2. A. Tarasov, G. Trusov, A. Minnekhanov, D. Gil, E. Konstantinova, E. Goodilin, Yu. Dobrovolsky. Facile preparation of nitrogen-doped nanostructured titania microspheres by a new method of Thermally Assisted Reactions in Aqueous Sprays // *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 3102–3109.

3. A. Tarasov, A. Minnekhanov, G. Trusov, E. Konstantinova, A. Zyubin, T. Zyubina, A. Sadovnikov, E. Goodilin, Yu. Dobrovolsky. Shedding light on aging of N-doped titania photocatalysts // *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119 (32), pp. 18663–18670.

4. A.A. Minnekhanov, N.T. Le, E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov. Influence of Defects on Photoconductivity and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped Titania // *Applied Magnetic Resonance*, 2017, vol. 48 (4), pp. 335–345.

5. А.А. Миннеханов, Е.В. Вахрина, Е.А. Константинова, П.К. Кашкаров. Особенности процессов накопления заряда в наногетероструктурах на основе оксидов титана и молибдена // *Письма в ЖЭТФ*, 2018, том 107 (4), с. 270–275.

6. А.А. Миннеханов. Исследование спиновых центров в диоксиде титана // XIX Конференция Ломоносов (Москва, Россия, 9–14 апреля 2012 г.): сборник тезисов, с. 84.
7. А.А. Миннеханов, Е.А. Константинова, А.В. Емельянов и П.К. Кашкаров. Парамагнитные свойства легированного азотом диоксида титана // VIII международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2–5 июля 2012 г.): сборник тезисов, с. 327–328.
8. А.А. Minnekhanov, Е.А. Konstantinova and P.K. Kashkarov. Paramagnetic properties of N-doped porous titanium dioxide // MRPM11 — The 11th International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media (Гилфорд, Великобритания, 9–13 сентября 2012 г.): book of abstracts, p. 8.3.
9. А.А. Миннеханов. ЭПР-спектроскопия легированного азотом диоксида титана // XX Конференция Ломоносов (Москва, Россия, 8–13 апреля 2013 г.): сборник тезисов, с. 220–221.
10. А.А. Minnekhanov, G.V. Trusov, А.В. Tarasov and Е.А. Konstantinova. Doping influence on photoelectronic properties of titanium dioxide // XII International Conference on Nanostructured Materials NANO 2014 (Москва, Россия, 13–18 июля 2014 г.): book of abstracts, p. 59.
11. А.А. Миннеханов, Е.А. Константинова. Влияние легирования азотом на фотоэлектронные свойства диоксида титана // 57-я научная конференция МФТИ «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в области физики» (Москва-Долгопрудный, 24–29 ноября 2014 г.): сборник трудов, с. 44.
12. А.А. Миннеханов. Выявление возможной деградации фотокаталитических свойств диоксида титана, используемого в системах фотокаталитической очистки воздуха // XXII Конференция Ломоносов (Москва, Россия, 13–17 апреля 2015 г.): сборник тезисов, с. 222–224.
13. А.А. Minnekhanov, Е.А. Konstantinova and P.K. Kashkarov. Shedding light on ageing of N-doped titania photocatalyst // EUROMAR-2015 (Прага, Чехия, 5–10 июля 2015 г.): book of abstracts, p. 844–845.
14. А.А. Миннеханов, Е.А. Константинова. Изучение влияния дефектов на фотопроводимость нанокристаллического диоксида титана, легированного азотом // X Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 4–7 июля 2016 г.): сборник тезисов, с. 305–306.

15. Миннеханов А.А., Константинова Е.А. и Кашкаров П.К. Влияние дефектов на фотопроводимость и фотокаталитические свойства диоксида титана, легированного азотом // XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, Россия, 8–11 ноября 2016 г.): сборник тезисов, с. 152.

16. Вахрина Е.В., Миннеханов А.А. Исследование методом ЭПР процессов накопления заряда в наногетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ // XXIV Конференция Ломоносов (Москва, Россия, 10–14 апреля 2017 г.): сборник тезисов, с. 525–527.

17. A.A. Minnekhanov, E.V. Vakhrina and E.A. Konstantinova. Investigation of charge accumulation processes in TiO_2 -based nanoheterostructures // Modern Development of Magnetic Resonance 2017 (Казань, Россия, 25–29 сентября 2017 г.): book of abstracts, p. 160–161.

Личный вклад автора.

Все экспериментальные исследования структур на основе TiO_2 , представленные в настоящей диссертационной работе, выполнены лично автором или при его непосредственном участии. Обработка и анализ полученных результатов выполнены лично автором.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации составляет 134 страницы, из них 119 страниц текста, включающего 66 рисунков и 14 таблиц. Библиография содержит 177 наименований на 15 страницах.

Глава 1

Литературный обзор

В настоящем обзоре представлены общие сведения о диоксиде титана и наноструктурированных материалах на его основе. Приведены последние достижения в области практического применения диоксида титана, подробно рассмотрен принцип его работы в качестве фотокатализатора. Рассмотрены основные сопутствующие проблемы, связанные прежде всего с недостаточной фоточувствительностью данного полупроводника в видимой области спектра, и предложены пути их решения, в частности путем легирования и пространственного разделения заряда. Представлены основные методы синтеза подобных структур. Отдельно рассмотрен метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, позволяющий изучать непосредственно структурные дефекты в диоксиде титана, ответственные за фотоэлектронные свойства системы.

1.1. Диоксид титана: структурные и физико-химические свойства

Титан является одним из самых распространенных металлов в земной коре, занимая девятое место по частоте встречаемости среди всех химических элементов. Он был открыт в 1791 году в Англии, при изучении материала ильменита [11]. Название «титан» новый элемент получил спустя два года, когда немецкий химик Генрих Клапрот обнаружил его в составе рутиловой руды [11]. Впоследствии было установлено, что титан не встречается в природе в чистом виде: весь его объем сосредоточен в минералах, таких как рутил, ильменит, лейкоксен, анатаз, брукит, перовскит и др. Также его можно обнаружить в титанатах и некоторых железных рудах. За пределами земли титан встречается повсеместно — в составе звезд, планет, их спутников и метеорных тел.

Основным источником титана и наиболее стабильной его формой является рутил, названный так в 1803 году в честь своего цвета (лат. *rutilus* — красный). Рутил — одна из трех¹ форм диоксида титана (TiO_2), часто встречающихся в природе, — двумя другими являются анатаз и брукит [16; 17]. Анатаз был открыт в 1801 году французским минералогом Рене Жюст Гауи и получил свое название от греческого слова *anataxis* — растяжение (вер-

¹ На самом деле известны еще три кристаллических модификации TiO_2 — $\text{TiO}_2(\text{B})$, $\text{TiO}_2(\text{H})$ и $\text{TiO}_2(\text{II})$, — но в виду их редкости, нестабильности и, как следствие, низкой практической значимости, мы их рассматривать не будем.

тикальная ось кристалла анатаза длиннее по сравнению с рутилом). Брукит был открыт в 1825 году и был назван в честь английского кристаллографа Генри Брука.

Элементарная ячейка кристалла TiO_2 всех трех модификаций состоит из атома титана (Ti^{4+}), окруженного шестью атомами кислорода (O^{2-}) в слегка искаженной конфигурации октаэдра TiO_6 [18]. Кристаллическая решетка рутила, анатаза и брукита различается степенью данного искажения и схемой расположения элементарных ячеек друг относительно друга (см. рис. 1.1). Решетка анатаза состоит из соединенных вершинами октаэдров TiO_6 , что проявляется в ее тетрагональной структуре [11; 16; 19]. В рутиле октаэдры соединены ребрами, что также приводит к тетрагональной структуре кристаллической решетки [11; 16; 19]. Орторомбическая структура брукита, в свою очередь, вызвана соединением TiO_6 как ребрами, так и вершинами октаэдров [11; 16].

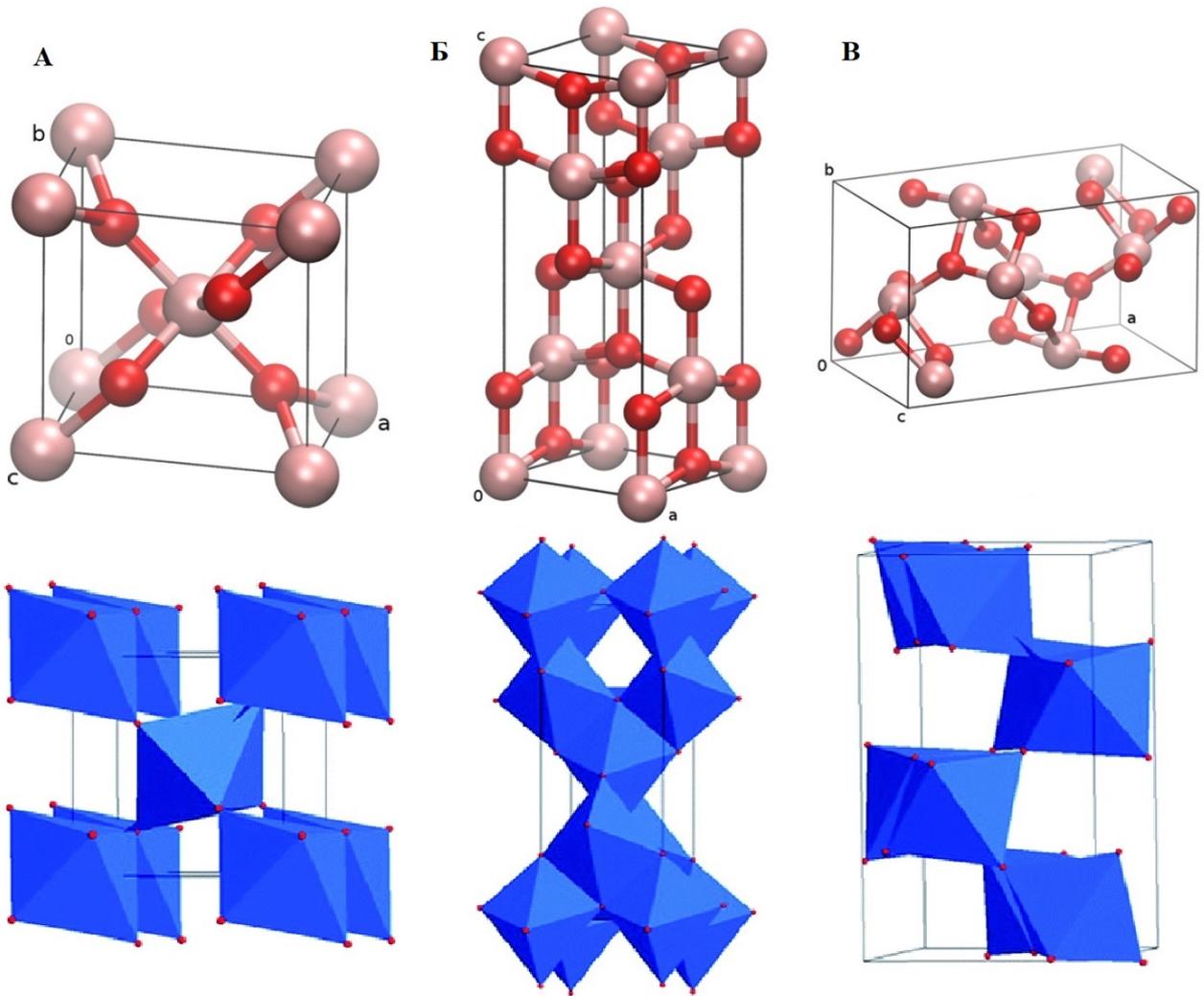


Рис. 1.1. Элементарные ячейки рутила (А) анатаза (Б) и брукита (В). Внизу: соответствующие многогранники TiO_6 [20; 21].

Наиболее стабильной модификацией TiO_2 является рутил, что вкупе с высоким показателем преломления и отражающей способностью (альбедо) создает наиболее привлекательные условия для практического применения данного вещества в качестве пигмента. Анатаз проявляет похожие свойства, однако нестабилен и при повышении температуры до ~ 1000 К трансформируется в рутил (процесс рутилизации TiO_2) [22]. Величина данного температурного порога зависит от параметров образца, в т.ч. от размера кристаллитов и наличия примесей, что позволяет проводить синтез анатаза с точно известной морфологией. Анатаз обладает меньшим коэффициентом преломления, чем рутил, однако более чувствителен к освещению, что важно в задачах фотокатализа [6] (см. параграф 1.2 ниже).

Диоксид титана — непрямой полупроводник n-типа [23] с шириной запрещенной зоны (E_g) 3,2 эВ для анатаза [24; 25], 3,0 эВ для рутила [26; 27] и $\sim 3,2$ эВ для брукита [28; 29]. Приведенные выше значения актуальны только в случае относительно крупных кристаллитов TiO_2 , поскольку в случае наноструктур происходит изменение E_g вследствие квантово-размерного эффекта. Донорный тип TiO_2 обеспечивается кислородными вакансиями, которые присутствуют в TiO_2 при нормальных условиях (поэтому иногда в литературе встречается обозначение TiO_{2-x}). Эти вакансии компенсируются атомами титана, соответствующее число которых принимает степень окисления +3. Получившиеся ионы Ti^{3+} ведут себя как доноры электронов, создавая локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости.

Электронные структуры TiO_2 в форме анатаза и рутила изображены на рис. 1.2. Валентную зону TiO_2 можно рассмотреть как совокупность трех энергетических областей, образованных $\text{Ti } 3d - \text{O } 2p$ σ -состояниями (связывающие P_σ -орбитали), $\text{Ti } 3d - \text{O } 2p$ π -состояниями и $\text{O } P_\pi$ -состояниями (разрыхляющие орбитали) соответственно. Ширина валентной зоны TiO_2 как в случае рутила, так и в случае анатаза составляет примерно 6 эВ. Зона проводимости для обоих типов кристаллических модификаций образована состояниями $\text{Ti } e_g$ и t_{2g} [24; 30].

В общем случае, сила связи в орбитали обратно пропорциональна длине этой связи. Длины связей $\text{Ti}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}$ больше в бруките, чем в рутиле и анатазе, что проявляется в снижении ширины запрещенной зоны в случае рутила [31]. Указанные параметры, вкупе с другими важными свойствами кристаллических модификаций TiO_2 приведены в таблице 1.1.

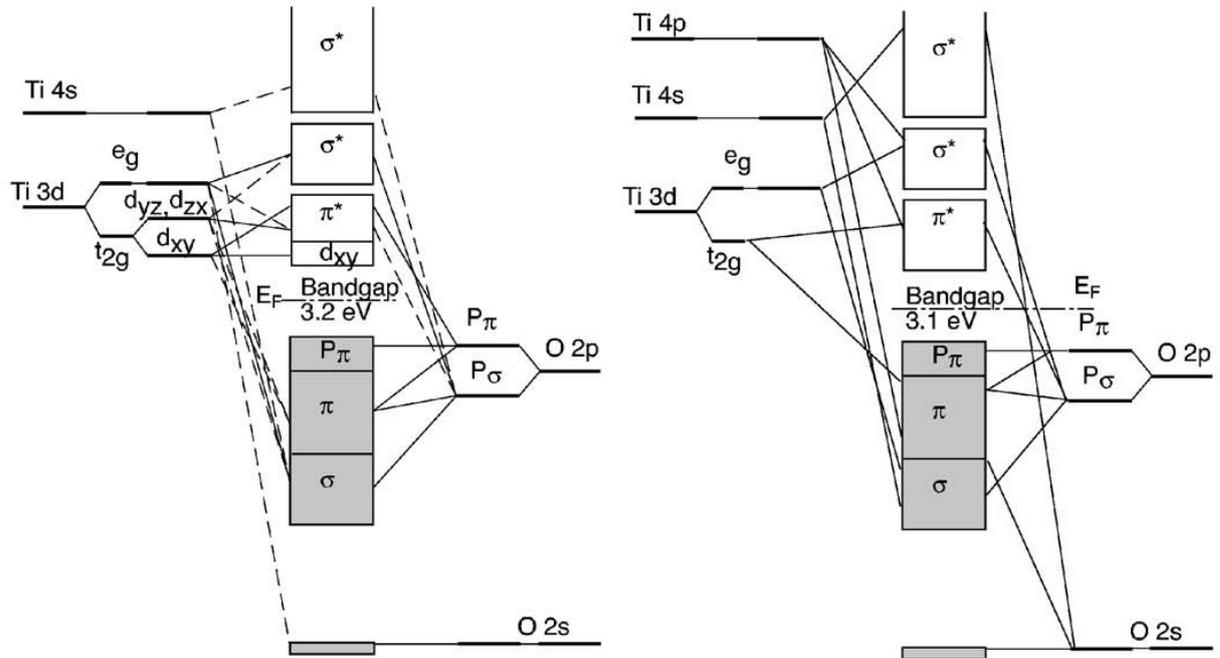


Рис. 1.2. Диаграммы молекулярных орбиталей в анатазе (слева) и рутиле (справа) [30].

1.2. Практическое применение диоксида титана. Фотокатализ

Высокая популярность диоксида титана в различных областях промышленности обеспечена не столько его физическими параметрами, сколько такими определяющими свойствами как широкая доступность (и, как следствие, низкая стоимость), простота синтеза, нетоксичность для человека [33–35]. TiO_2 повсеместно применяется в качестве белого пигмента: в лакокрасочном производстве, в оптических покрытиях, в фармацевтике, при изготовлении керамики.

В последние десятилетия произошло несколько крупных открытий, связанных с применением TiO_2 на практике. Первое из них описано в работе Фуджисимы и Хонды, которые в 1972 году показали возможность фотоэлектрохимического разложения воды с использованием электрода с нанесенным на него TiO_2 ($2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{TiO}_2, \hbar\omega} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) [1]. В исследовании Фрэнка и Барда 1977 года диоксид титана впервые был показан в качестве материала для очистки воды от органики: молекула CN^- в присутствии TiO_2 при освещении полностью восстанавливалась [2; 3]. За этим последовала волна публикаций, посвященных изучению TiO_2 в контексте очистки окружающей среды от токсичных примесей с использованием энергии солнечного света [33; 36–38]. Было показано антибактериальное и противовирусное действие TiO_2 , которое нашло применение в медицине [7; 8]. В 1977 году были продемонстрированы незапотевающие и самоочищающиеся поверхности с покрытием из TiO_2 , который

Таблица 1.1. Физические свойства кристаллических модификаций TiO_2 [32].

	Рутил	Анализ	Брукит
Кристаллическая структура	Тетрагональная	Тетрагональная	Орторомбическая
Постоянные решетки (\AA)	a=4,584 b=4,584 c=2,953	a=3,758 b=3,758 c=9,514	a=9,166 b=5,436 c=5,135
Пространственная группа	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Молекула/ячейка	2	4	8
Плотность (г/см^3)	4,23	3,9	3,99
Твердость (по Моосу)	7–7,5	5,5–6	5,5–6
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,02	3,23	3,14
Ti–O длина связи (\AA)	1,946($\times 4$) 1,984($\times 2$)	1,937($\times 4$) 1,964($\times 2$)	1,84–2,03
O–O длина связи (\AA)	2,43	2,43	2,49
O–Ti–O величина угла (градус)	81,2 90,0	77,7 92,6	77,0–105

при облучении УФ-светом проявлял супергидрофильные свойства [10]. Наноструктурированный TiO_2 был использован в создании высокоэффективных солнечных элементов — т.н. ячеек Гретцеля [6]. В последнее время стали использоваться газовые сенсоры на основе TiO_2 [9; 39]. В конечном итоге, каждая область практического применения диоксида титана обусловлена его физическими свойствами, в особенности — полупроводниковыми (см. таблицу 1.2).

Среди областей применения TiO_2 наибольший интерес сегодня вызывает фотокаталитическое очищение окружающей среды при помощи устройств на его основе. Это связано, в первую очередь, с доступностью TiO_2 как действующего вещества, а также с повсеместно возрастающими экологическими проблемами, особенно в промышленно развитых странах. Кроме того, TiO_2 , по сравнению с другими полупроводниковыми фотокатализаторами

Таблица 1.2. Области применения TiO_2 , основанные на его физико-химических свойствах

Категория	Свойство TiO_2	Применение
Пигмент	Яркий белый цвет и непрозрачность вследствие высокого показателя преломления в видимой области спектра	Лакокрасочная и пищевая промышленность (краситель E171), фармацевтика, косметика, производство бумаги
Обеззараживание	Фотокаталитическая активность TiO_2 приводит к самоочищению и дезинфекции его поверхности под воздействием УФ-излучения	Медицинские устройства, пищевая промышленность, системы фильтрации воздуха, гигиенически-чистые поверхности
Очистка воды и воздуха	Фотокаталитическая активность также приводит к окислению органических примесей в воде или воздухе под действием УФ-излучения	Производство питьевой воды, очищение сточных вод, системы проточной очистки и фильтрации воздуха
Супергидрофильность	Снижение контактного угла для воды до ~ 0 вследствие адсорбции OH-групп на поверхности TiO_2	Незапотевающие стекла, самоочищающиеся окна
Газовые сенсоры	Изменение сопротивления в присутствии адсорбированных газов	Наблюдение за концентрацией выхлопных газов
Солнечные батареи	Адсорбированные молекулы красителей расширяют диапазон поглощения света до видимой области спектра	DSST (Dye-Sensitized Solar Cells) — Ячейки Гретцеля

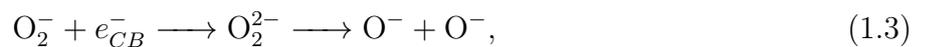
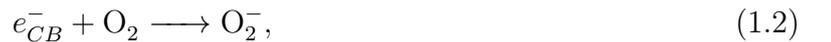
(ZnO , ZrO_2 , CdS , WO_3 , MoS_2 , Fe_2O_3 и др.), оказался более эффективен и более стабилен с течением времени. Разберем подробнее механизм фотокатализа.

Фотокатализ, по определению, это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием освещения в присутствии веществ (фотокатализаторов), поглощающих кванты света и участвующих в химических превращениях реагентов, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой состав после каждого цикла [40]. Различают гомогенный и гетерогенный фотокатализ. В гомогенном фотокатализе реагенты и фотокатализаторы находятся в одной фазе. Среди типичных гомогенных фотокатализаторов выделим озон и системы фото-Фентона (Fe и Fe/НО) [41]. В гетерогенном фотокатализе, к которому относится фотокатализ на TiO_2 , фотокатализаторы и реагенты находятся в разных фазах. Далее под термином «фотокатализ» мы будем подразумевать фотоиндуцированную генерацию свободных носителей заряда — электронов и дырок, — в диоксиде титана, и последующую генерацию химически-активных соединений кислорода и гидроксильных групп.

Диоксид титана является полупроводником, вследствие чего энергия, необходимая для протекания фотокаталитических реакций в TiO_2 , должна быть больше или равна ширине его запрещенной зоны. В случае анатаза, ширина запрещенной зоны которого составляет приблизительно 3,2 эВ, длина волны света должна быть менее 390 нм (УФ область спектра). При этом условии происходит возбуждение электрона e^- из валентной зоны в зону проводимости и генерация дырки h^+ в валентной зоне:



Эти носители заряда становятся свободными (электрон движется по кристаллической решетке из катионов Ti^{4+} и анионов O^{2-}) и могут либо достичь поверхности частицы, либо попасть в ловушки типа Ti^{3+} и O^- , либо рекомбинировать [42]. Электроны и дырки, достигающие поверхности TiO_2 , чрезвычайно реакционноспособны, и при наличии в окружающей среде молекул кислорода и воды индуцируют следующий каскад реакций окисления и восстановления [43; 44]:





Схематически некоторые из данных процессов изображены на рис. 1.3. Образующиеся молекулы O^- и $\bullet\text{OH}$ собственно, и являются теми химически-активными соединениями, благодаря которым работает фотокаталитическое очищение — в их присутствии органические молекулы-загрязнители, а также вирусы и бактерии окисляются до нейтральных молекул воды и углекислого газа:

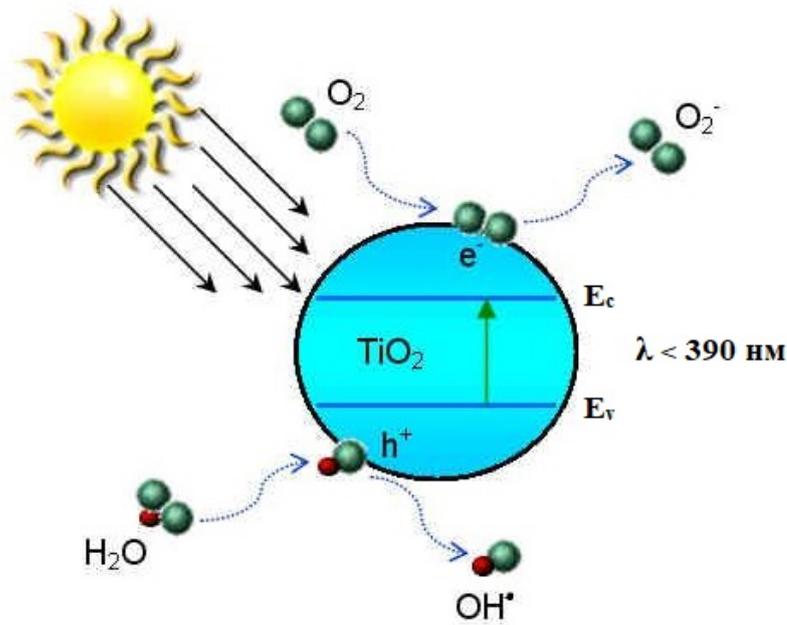
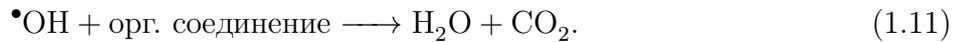
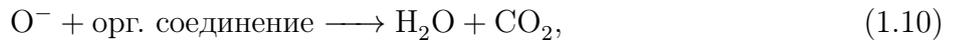


Рис. 1.3. Принципиальная схема фотокатализа на частице TiO_2

Эффективность фотокатализа характеризуется т.н. квантовым выходом реакции — отношением числа образующихся молекул продукта к числу поглощенных квантов излучения [43]. Квантовый выход реакции Φ можно выразить следующей формулой:

$$\Phi = \eta_i \eta_r, \quad (1.12)$$

где η_i — доля носителей заряда, дошедших до поверхности, а η_r — доля носителей заряда, вступивших в полезную реакцию. Показано, что при размерах частиц диоксида титана

менее 2,5 нм все носители заряда достигают поверхности. Однако в случае высокой скорости поверхностной рекомбинации V_{sr} , по сравнению со скоростью полезной реакции V_r , квантовый выход реакции может значительно снизиться:

$$\eta_r = \frac{V_r}{V_{sr} + V_r}. \quad (1.13)$$

Таким образом, с процессами фотокатализа в значительной мере конкурируют процессы объемной и поверхностной рекомбинации, при которых фотоиндуцированные электроны и дырки поглощают энергию света, но не выполняют никакой полезной работы. Для снижения скорости рекомбинации наиболее эффективно пространственное разделение носителей заряда. Наблюдение за процессами рекомбинации можно проводить напрямую, регистрируя интенсивность фотолюминесценции образца: в общем случае интенсивность люминесценции тем ниже, чем ниже скорость рекомбинации.

Однако не только электронная структура TiO_2 влияет на его фотокаталитическую активность. Не менее определяющими для процессов фотокатализа являются и такие свойства образца, как размер кристаллитов, пористость, концентрация ОН-групп, поверхностный заряд, интенсивность абсорбции и десорбции [11; 45]. Поскольку реакции окисления органических загрязнений всегда происходят на поверхности TiO_2 , очевидно, что при выборе морфологии образцов приоритет необходимо отдавать структурам с повышенной удельной поверхностью — например, наночастицам. Высокая площадь поверхности у таких образцов неизбежно приводит к желаемой высокой концентрации поверхностных активных центров на единицу массы TiO_2 . Однако при уменьшении размера частиц необходимо учитывать рост скорости рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, который вследствие увеличения концентрации поверхностных дефектов может превысить рост самой поверхности, что в итоге приведет к замедлению фотокатализа [11]. Квантовый размерный эффект — еще одно важное явление, возникающее при уменьшении частиц до 10 нм в диаметре и ниже. Показано, что при данных размерах наблюдается сдвиг края полосы поглощения в синюю область спектра в результате пространственного ограничения экситонов [46]. Зонная диаграмма таких образцов значительно отличается от объемных кристаллов TiO_2 и в большинстве случаев является предметом отдельного анализа.

Концентрация поверхностных гидроксильных групп оказывает существенное влияние на фотокаталитическую активность TiO_2 , поскольку их участие сводится не только к образованию $\bullet\text{OH}$ -радикалов вследствие захвата фотовозбужденных электронов, но и к адсорбции органических молекул-загрязнителей. Высокая температура отжига приводит к удалению

ОН-групп с поверхности TiO_2 — это является одной из причин более низкой эффективности фотокатализа рутила, нежели анатаза [11].

Необходимо отметить, что при использовании диоксида титана в качестве фотокатализатора требуется его полная иммобилизация вследствие возможного перемешивания активных наночастиц с окружающей средой (например, с водой). Эта задача успешно решается нанесением порошка TiO_2 на подложку в виде стекла, нержавеющей стали, активированного угля, песка и других неорганических материалов [47; 48]. Существует множество методов нанесения TiO_2 на подложки, но все они преследуют одну цель — создать высокоактивный и при этом стабильный тонкий слой при минимизации материальных затрат. В случае нанесения TiO_2 на проводник появляется возможность контроля фотокаталитических реакций путем приложения потенциала. Внешнее напряжение позволяет значительно увеличить эффективность фотокатализа вследствие перетекания фотоиндуцированных электронов с поверхности TiO_2 к тыловому контакту (катоде), что приводит к пространственному разделению заряда [49; 50].

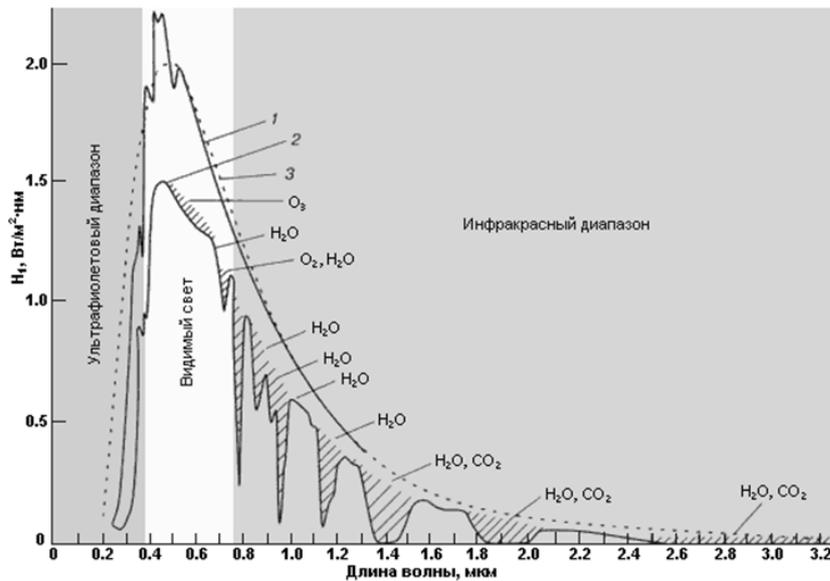


Рис. 1.4. Спектр солнечного излучения на уровне моря [51]

Одним из основных ограничений практического использования TiO_2 как фотоактивного вещества, наряду с высокой скоростью рекомбинации фотоиндуцированных зарядов, является необходимость использования УФ-излучения вследствие большой ширины запрещенной зоны TiO_2 . Солнечный свет оказывается непригоден для эффективной генерации свободных носителей заряда, поскольку доля УФ излучения в его спектре крайне мала ($\sim 5\%$ от числа квантов). На рис. 1.4 представлена диаграмма, иллюстрирующая нехватку естественного УФ излучения на уровне моря.

Таким образом, для создания эффективного устройства очистки на основе фотокаталитического разложения органических загрязнителей на поверхности диоксида титана необходимо включение в конструкцию прибора УФ лампы. Недостатки данного способа очевидны — это и неэкологичность УФ ламп, и необходимость их частой замены, и увеличение стоимости самого прибора и его обслуживания. В этой связи крайне перспективным выглядит возможность расширения спектра поглощения TiO_2 в видимую область спектра, что позволит использовать бесплатную и возобновляемую солнечную энергию. Для этого применяют различные модификации структуры TiO_2 , эффективно «уменьшающие» ширину его запрещенной зоны. С этой целью в основном используется метод легирования.

1.3. Способы повышения эффективности фотодегradации токсичных примесей с использованием диоксида титана

Как было показано выше, использование TiO_2 в практических целях, связанных с фотохимическими процессами на его поверхности, ограничено двумя главными факторами [11; 12; 52]:

1. Низкой чувствительностью к свету видимой области спектра, что значительно увеличивает материальные затраты.
2. Рекомбинацией фотоиндуцированных электронов и дырок, что значительно снижает квантовый выход реакции.

Повысить общую эффективность и рентабельность фотокатализаторов на основе TiO_2 можно следующими способами [53]:

1. Изменением размера частиц;
2. Легированием металлами и неметаллами;
3. Модификацией поверхности;
4. Изготовлением гетероструктур, обеспечивающих пространственное разделение заряда.

1.3.1. Изменение размера частиц

Ранее было сказано, что при уменьшении размера частиц TiO_2 до 10 нм и ниже, его энергетическая структура значительно изменяется. Это происходит вследствие ограничения электронов и дырок в малой области пространства, размер которой меньше или сравним с

соответствующей им длиной волны де Бройля. Таким образом, разрешенные энергетические состояния становятся дискретными (квантуются). Данное явление называют квантово-размерным эффектом (КРЭ) [54]. Граница размера частиц, ниже которой наблюдается КРЭ, зависит от эффективных масс носителей заряда (m_e^* и m_h^*). В настоящее время широко изучается возможность практического использования КРЭ. Так, многие свойства полупроводников (оптические, электрические, магнитные, каталитические и др.) в значительной степени можно изменять и настраивать под конкретные задачи, контролируя только размеры полупроводника. Так, ширина запрещенной зоны полупроводника изменяется согласно следующему выражению [55; 56]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,786 e^2}{\epsilon R}, \quad (1.14)$$

где ΔE_g — изменение ширины запрещенной зоны при радиусе частицы R и диэлектрической постоянной ϵ . Первое слагаемое в формуле 1.14 отражает энергию квантовой локализации частицы «в ящике», второе — кулоновскую энергию взаимодействия между электроном и дыркой. В случае TiO_2 (анатаз) при размерах частиц около 10 нм сильно возрастает эффективная масса электрона в зоне проводимости, что приводит к уширению запрещенной зоны примерно на 0,1 эВ [57]. Необходимо отметить, что сдвиг дна зоны проводимости и потолка валентной зоны при этом не симметричен и зависит от значения эффективных масс m_e^* и m_h^* : так, в упомянутом выше случае анатаза происходит сдвиг именно валентной зоны, поскольку $m_e^* \gg m_h^*$. В рутиле степень КРЭ снижена вследствие бóльших значений эффективных масс носителей заряда, нежели в анатазе [55].

КРЭ в диоксиде титана изучался с середины 80-х годов XX века. Так, в работе Анпо и др. [58] изучалась скорость фотокатализа в газах с использованием образцов TiO_2 размерами от больших микрометровых частиц до одиночных оксидных центров (несколько элементарных ячеек кристалла). Было отмечено повышение эффективности фотокатализа со снижением размера частиц. Авторы предположили, что ключевую роль в этом играло два фактора. Во-первых, за счет снижения размера частиц значительно снижалась и скорость объемной рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда — они достигали поверхности намного быстрее среднего времени объемной рекомбинации. Во-вторых, за счет КРЭ сдвигались границы валентной зоны и зоны проводимости, что приводило к большей реакционной способности электронов и дырок на поверхности TiO_2 . Однако, как было показано в работе Чанга и соавторов [59], оптимальной эффективностью фотокатализа обладают частицы анатаза диаметром примерно 10 нм. При более мелких размерах кристаллитов зна-

чительно возрастала скорость поверхностной рекомбинации вследствие высокой концентрации поверхностных дефектов. В работе Ли и др. [55] было продемонстрировано повышение фотоактивности рутила за счет вызванного размерным квантованием усиления восстановительной способности фотоиндуцированных электронов. Данный вывод был подтвержден и дополнен в исследовании Бергера и соавт. [60], которые сравнили эффективность наночастиц рутила и рутильных нанотрубок. Методами спектроскопии поглощения и измерения фотоактивности напрямую наблюдались сдвиги зон, которые и послужили причиной увеличения окислительной и восстановительной способности фотогенерированных дырок и электронов соответственно.

1.3.2. Легирование

Существенное ограничение использования TiO_2 при дневном солнечном или искусственном освещении составляет высокая ширина запрещенной зоны, соответствующая УФ-излучению (~ 390 нм). Таким образом, на первый план выходит задача повышения чувствительности TiO_2 в видимой области спектра. Одним из наиболее известных решений данной проблемы является легирование решетки диоксида титана атомами металлов и неметаллов.

Рассмотрим вначале легирование TiO_2 атомами металлов. За время изучения TiO_2 как фотокатализатора было опубликовано множество работ, посвященных данной теме, а в качестве легирующей примеси были использованы такие металлы как Cu, Co, Ni, Cr, Ru, Fe, Nb, Mo, Mn, V и другие [15; 61–65]. Практически в каждом случае авторы сообщали о повышении фотоактивности TiO_2 , которая зачастую сопровождалась ростом скорости рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда. Сообщалось, что благодаря замещению Ti^{4+} ионами металлов в кристаллической решетке TiO_2 создаются разрешенные энергетические уровни в запрещенной зоне. Возбужденные электроны, находясь на этих уровнях, могут быть переброшены в зону проводимости уже под действием света видимого диапазона [63]. При этом, однако, было показано, что атомы металлов могут выступать в качестве ловушек электронов, что снижает квантовый выход реакции. Также было установлено, что примеси переходных металлов вызывали температурную нестабильность TiO_2 [66]. Авторы предполагают, что это связано с ненадежным встраиванием металлических примесей в его кристаллическую решетку. Кроме того, металлы, оказавшиеся на поверхности TiO_2 , могли блокировать доступ к фотоактивным центрам, что дополнительно снижало конечную эффективность фотокатализатора. Сам процесс легирования также является трудоемким и дорогостоящим [67; 68]. В конечном итоге, заметно увеличить практическую эффективность

TiO₂ путем легирования металлами не удалось, однако противоречивость литературных данных указывает на возможность существования оптимальных параметров синтеза образцов, при которых отрицательного влияния металлических примесей удастся избежать.

Более популярным и эффективным способом увеличения fotocувствительности TiO₂ к видимому свету является легирование неметаллами. Было показано существенное «сужение» запрещенной зоны TiO₂ путем легирования такими атомами как S, C, F, Cl, P, B и др. [14; 69–72], однако наибольшую эффективность показало легирование азотом N [13; 73–75]. Увеличение поглощения в видимой области спектра достигалось, как и в случае легирования металлами, вследствие генерации примесных состояний в запрещенной зоне TiO₂, однако существенное отличие состояло в высокой стабильности получаемых фотокатализаторов [76–78].

В 2001 году Асахи и соавторы опубликовали работу, в которой впервые было показано положительное влияние легирования диоксида титана (анатаза) азотом на его фотоактивность при видимом свете [13]. Воздействие на процессы рекомбинации фотогенерированных носителей заряда при этом было минимальным. В работе было высказано предположение, что сужение запрещенной зоны происходило вследствие гибридизации 2p орбиталей азотной примеси, замещающей кислород в решетке TiO₂, с 2p орбиталями кислорода в его валентной зоне. Теоретический расчет плотности электронных состояний показал, что именно азотная примесь позволяет достичь наилучших результатов фотоактивности при видимом свете, благодаря наиболее близкому к кислороду ионному радиусу (в расчете фигурировали такие легирующие примеси как C, F, S и P).

Некоторые авторы впоследствии приводили гипотезу, согласно которой активность N-TiO₂ при видимом свете вызывается не азотными примесями как таковыми, а кислородными вакансиями [79; 80]. По мнению авторов, роль атомов азота заключалась лишь в поддержании стабильности данных вакансий. Однако последние исследования все же подтверждают ключевую роль именно атомов азота, создающих в запрещенной зоне TiO₂ уровни N 2p на расстоянии примерно 0,74 эВ от потолка валентной зоны [76; 81]. Было показано, что с этих примесных уровней электрон может перейти в зону проводимости уже при видимом свете. При этом только азот внедрения, находящийся между узлами решетки, приводил к формированию указанных состояний [82; 83]. Азот замещения, согласно Асахи, приводил только к изменениям валентной зоны. Таким образом, основными гипотезами относительно причин уменьшения ширины запрещенной зоны N-TiO₂ являются размытие валентной зоны и появление в запрещенной зоне локализованных N 2p состояний. Схематично возмож-

ные изменения электронной структуры TiO_2 вследствие легирования азотом изображены на рис.1.5. На схеме обозначены: а) энергетическая диаграмма нелегированного TiO_2 , б) сужение запрещенной зоны вследствие размытия валентной зоны, обусловленного атомами азота замещения, в) появление локализованных примесных состояний, обусловленных наличием междуузельной азотной примеси.

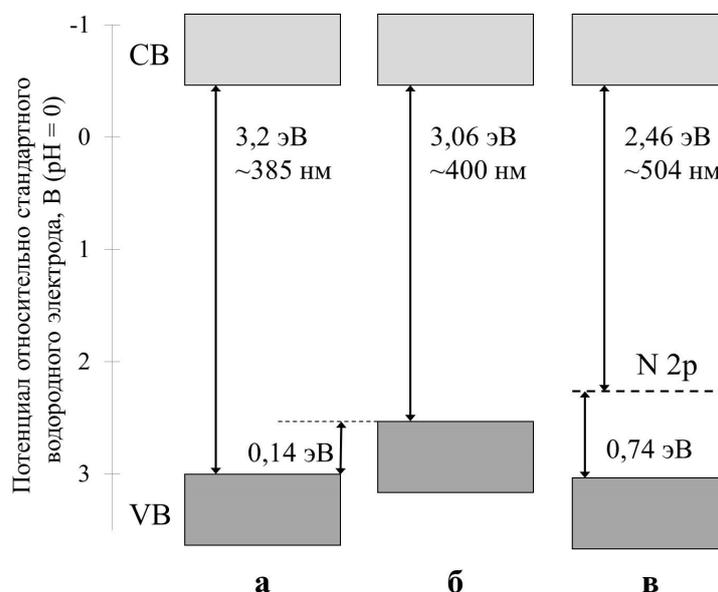


Рис. 1.5. Схематическое изображение электронной структуры анатаза и ее возможных изменений вследствие легирования азотом (пояснения в тексте).

Положение атомов азота в кристаллической решетке TiO_2 зависит от метода синтеза: в условиях избытка кислорода преобладает междуузельный тип примеси, в то время как при недостатке кислорода наряду с кислородными вакансиями преобладает азот замещения. Азот внедрения возникает также при низких концентрациях азота в процессе низкотемпературного (ниже 500°C) синтеза. Повышение температуры до 600°C и выше приводит к появлению замещающей азотной примеси [84].

Серпоне и соавторы полагают, что общим свойством легированного неметаллами TiO_2 является появление т.н. F-центров или центров окраски, благодаря которым и наблюдается сдвиг края поглощения в область видимого излучения [85]. Энергетические уровни центров окраски расположены внутри запрещенной зоны полупроводников и формируются парой электронов вследствие потери атома кислорода. При этом вводится обозначение положительного заряженного F^+ центра, который является эквивалентом одного электрона в кислородной вакансии. Центры окраски могут вступать в реакции с прилегающими ионами Ti^{4+} , формируя фотоактивные Ti^{3+} центры [86; 87].

Легирование TiO_2 углеродом, по сравнению с азотом, получило намного меньше внимания, хотя приводились данные более высокой активности C-TiO_2 при фоторазложении некоторых органических веществ [78; 88]. Легирование углеродом также приводит к увеличению поглощения TiO_2 в видимой области спектра [89]. При этом к данному результату приводил только междуузельный тип углеродной примеси. Однако при теоретическом исследовании, проведенном Ди Валентин и соавторами [90], было установлено, что атомы углерода, замещающие титан или кислород в решетке TiO_2 также должны быть ответственны за сдвиг края поглощения. Впоследствии было установлено, что, как и в случае с легированием азотом, положение и свойства примесных углеродных состояний в значительной мере зависят от метода синтеза образцов.

1.3.3. Модификация поверхности

Выделяют две группы способов модификации поверхности TiO_2 :

1. Спектральная сенсбилизация, при которой адсорбированное вещество (сенсбилизатор) эффективно «расширяет» диапазон поглощения адсорбента.
2. Адсорбция соединений, изменяющих электронную структуру полупроводника, но не поглощающих свет.

Сенсбилизация TiO_2 достигается с использованием комплексов переходных металлов с низкой энергией возбужденных состояний или не содержащих металлов органических красителей (в некоторых работах — неорганических НЧ) [91]. Сенсбилизатор под действием видимого света возбуждается, вследствие чего генерируется вакансия на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и фотовозбужденный электрон на низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО). Этот электрон может быть инжектирован напрямую в зону проводимости TiO_2 , при условии, что уровень НВМО расположен немного выше её нижнего края. Реактивация сенсбилизатора происходит при переносе дырки с уровня ВЗМО на донорные соединения в электролите.

В качестве второго типа адсорбентов (без фотохимической активности), могут выступать либо ионы, либо нейтральные соединения (диполи). После адсорбции на поверхность TiO_2 данные соединения вызывают смещение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны вследствие возникновения некомпенсированного заряда или дипольного момента. В случае если адсорбент является анионом или ориентированным от поверхности диполем, зоны смещаются в сторону отрицательного потенциала (вверх). В противоположном слу-

чае, соответственно, зоны смещаются к положительным значениям (вниз). Данный сдвиг зон может облегчить процесс переноса заряда между TiO_2 и окислительно-восстановительными соединениями в растворе. Кроме того, адсорбенты такого типа могут пассивировать центры поверхностной рекомбинации TiO_2 . В литературе среди фотохимически-неактивных адсорбентов представлены фтор [92; 93], Al^{III} [94], Zn^{II} [95] и фосфаты [96].

1.3.4. Создание гетероструктур типа диоксид титана / металлооксид

Соединения диоксида титана с полупроводниками в виде гетероструктур обладают рядом важных преимуществ по сравнению с монокристаллической структурой TiO_2 . Так, вследствие эффективного пространственного разделения фотогенерированных электронов и дырок квантовый выход фотохимической реакции значительно повышается. Кроме того, полоса поглощения таких композитных материалов может быть увеличена, т.к. полупроводники в их составе обладают различными ширинами запрещенных зон [97]. Общие фотоэлектрохимические свойства полупроводниковых гетероструктур были подробно изучены в работе [98].

В литературе описано множество видов гетероструктур на основе диоксида титана, однако наиболее удачными с точки зрения фотокатализа оказались соединения TiO_2 с WO_3 [99; 100], PbS , CdS [101], SnO_2 [102], CdSe [103] и CuI [104]. Также было показано, что соединения TiO_2 с такими оксидами как WO_3 и MoO_3 позволяют накапливать фотогенерированный заряд и использовать его при отсутствии света [105–107]. Однако до сих пор в достаточной мере не исследованы процессы перезарядки таких систем, равно как и процессы их температурной и временной деградации. Основной проблемой их практической реализации остается сложность и высокая стоимость синтеза.

Полупроводниковые гетероструктуры на основе TiO_2 могут быть получены путем прямого соединения компонентов, например при их одновременном напылении на подложку. В качестве примера на рис. 1.6 приведена зонная диаграмма системы $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$. Электрон-дырочные пары образуются при освещении в каждом из этих полупроводников, однако вследствие различного положения границ зон происходит переброс электронов из TiO_2 в WO_3 и дырок из WO_3 в TiO_2 . Тем самым фотогенерированные носители заряда разделяются в пространстве, что значительно снижает скорость их рекомбинации.

Другим методом получения подобных гетероструктур является покрытие одного полупроводника другим (создается структура типа ядро-оболочка). В этом случае поверхность только одного из полупроводников контактирует с окружающей средой, что приводит к

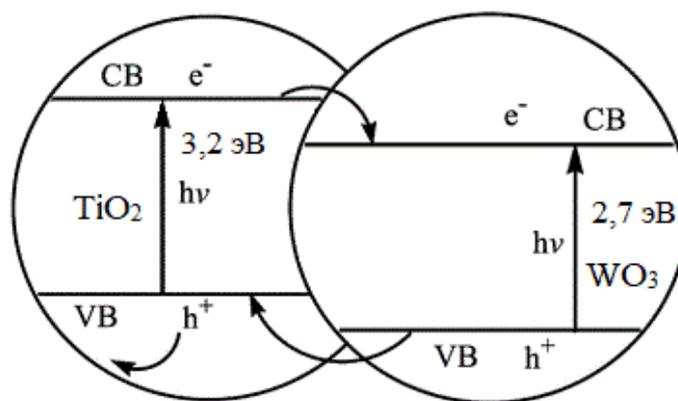


Рис. 1.6. Принципиальная схема пространственного разделения заряда в гетероструктурах TiO_2/WO_3 [108].

доминированию одной из поверхностных реакций (окислительной или восстановительной, в зависимости от расположения краев зон в системе).

1.4. Методы синтеза нанокристаллического диоксида титана

На сегодняшний день промышленное производство диоксида титана обеспечено двумя основными способами синтеза, названными по составу прекурсора TiO_2 : сульфатным и хлоридным [109]. При этом в качестве исходного сырья используется продукция горнодобывающих предприятий, например природный рутил или титансодержащий минерал ильменит (FeTiO_3). Оба указанных способа с успехом применяются для получения как рутила, так и анатаза.

В сульфатном способе синтеза исходное сырье размельчается и подвергается воздействию концентрированной (80–90%) серной кислоты [110]. Полученный раствор охлаждают с последующим водным выщелачиванием сульфатных солей (в основном, сульфатов титанила и железа (II) и (III)). Кристаллизованные соли железа в дальнейшем удаляют центрифугированием, а оставшийся раствор выпаривают для повышения концентрации солей титана. Гидролиз полученного раствора проводят путем введения зародышей (предварительно изготовленных из концентрированного раствора сульфата титанила) с последующим добавлением едкого натра. Высокой степени гидролиза 96–97% добиваются проведением циклов нагрева, разбавления и кипячения. Полученную суспензию гидратированного TiO_2 очищают от примесей и подвергают термообработке в присутствии зародышей рутила или анатаза, в зависимости от требуемой кристаллической модификации продукта. Среди недостатков

сульфатного способа синтеза выделяют сложность очистки получаемого TiO_2 от примесей металлов и большое количество отходов производства (в основном, серной кислоты).

Хлоридный способ синтеза TiO_2 основан на одной из трех следующих технологий:

1. Гидролиза водного раствора тетрахлорида титана TiCl_4 ;
2. Парофазного гидролиза TiCl_4 ;
3. Термообработки TiCl_4 в атмосфере кислорода.

Первые две технологии не нашли широкого применения в промышленности в силу низкой рентабельности и худших по сравнению с сульфатным синтезом пигментных свойств продукта. Значительно более качественный пигмент получается при сжигании газообразного TiCl_4 в потоке чистого кислорода ($T = 400\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$). Основным преимуществом данного метода является возможность повторного использования хлора для получения TiCl_4 из исходного сырья, то есть создается замкнутый процесс по хлору. Кристаллическую модификацию TiO_2 варьируют путем изменения температуры горения.

Существует также множество методик, позволяющих в лабораторных условиях получать материалы на основе диоксида титана с различными физико-химическими свойствами и морфологией. В данном обзоре основное внимание будет уделено методам синтеза наноструктурированного TiO_2 , эффективного в задачах фотокатализа.

1.4.1. Золь-гель метод

Метод золь-гель (или золь-гель процесс) является общепризнанным подходом для получения материалов в форме наночастиц и нанонитей, тонких пленок и объемных структур [111–113]. Преимуществом данного метода является общая простота, гомогенность и химическая чистота продукта, стехиометрический контроль, возможность легкого ввода примесей и синтеза пористых структур. В общем случае, золь-гель процесс подразумевает перевод коллоидной суспензии — золя, — в форму вязкого геля, проявляющего некоторые механические свойства твердого тела [111; 114]. Для формирования золя обычно используют соли металлов либо органические соединения металлов (алкоголяты). Среди последних в золь-гель процессе используются алюминаты, титанаты, бораты, силикаты и многие другие соединения [111].

При синтезе диоксида титана золь-гель методом в качестве прекурсоров используют тетрахлорид титана либо алкоголят (изопропоксид) титана. Для создания золя прекурсор подвергается гидролизу с последующей полимеризацией. Продолжающаяся полимеризация приводит к увеличению концентрации дисперсной фазы в золе и появлению коагуляционных

контактов между частицами [115]. При удалении растворителя формируется конденсированный гель, который затем подвергается сушке и образует наночастицы диоксида титана [116].

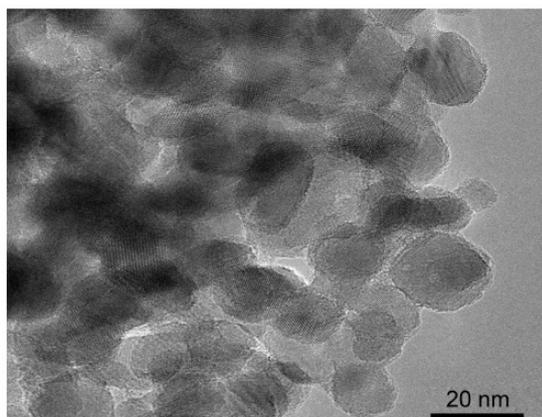


Рис. 1.7. ПЭМ-изображение наночастиц TiO_2 , полученных золь-гель методом из тетраизопротоксидом титана [117].

Необходимо отметить, что золь-гель метод чрезвычайно чувствителен к условиям синтеза, что дает возможность получения структур с различной морфологией и свойствами. Так, например, добавление ПАВ в процессе гелеобразования изменяет прочность контактов между частицами и позволяет управлять формой и размерами наночастиц TiO_2 [118]. Однако в общем случае такая чувствительность играет скорее негативную роль, поскольку вследствие малых колебаний параметров синтеза зачастую наблюдается высокая неоднородность получаемых образцов. К общим недостаткам метода также можно отнести низкую степень кристалличности продукта.

В некоторых случаях для достижения необходимой морфологии наночастиц удобнее и эффективнее применять безводную модификацию золь-гель процесса — т.н. золь-метод. В данном подходе прекурсоры (галогениды титана) реагируют с кислородсодержащими соединениями в безводных средах. Степень дисперсности получаемых наночастиц контролируют путем добавления ПАВ в реакционную смесь, как и в случае золь-гель процесса [119].

1.4.2. Гидротермальный метод

Гидротермальный синтез подразумевает проведение реакций в водных растворах при повышенных температурах (до $500\text{ }^\circ\text{C}$) и давлениях (10–300 МПа). Для этих целей используют специальные сосуды — автоклавы [120]. Температура в автоклаве может превышать точку кипения воды вследствие действия избыточного давления водяного пара. Частицы TiO_2 в гидротермальном методе формируются из алкоголятов и других прекурсоров тита-

на, как и при золь-гель процессе [120]. При помощи варьирования параметров реакции, таких как состав раствора, температура, давление, наличие или отсутствие примесей, продолжительность обработки, можно контролировать размеры, морфологию, кристаллическую структуру и состав поверхности получаемых наночастиц [11]. Безусловным преимуществом метода является возможность синтеза крупных кристаллитов высокого качества. Из недостатков выделяют высокую стоимость оборудования и невозможность прямого наблюдения за ростом кристаллов. Пример наноструктурированного TiO_2 , полученного гидротермальным методом, приведен на рис. 1.8 [121].

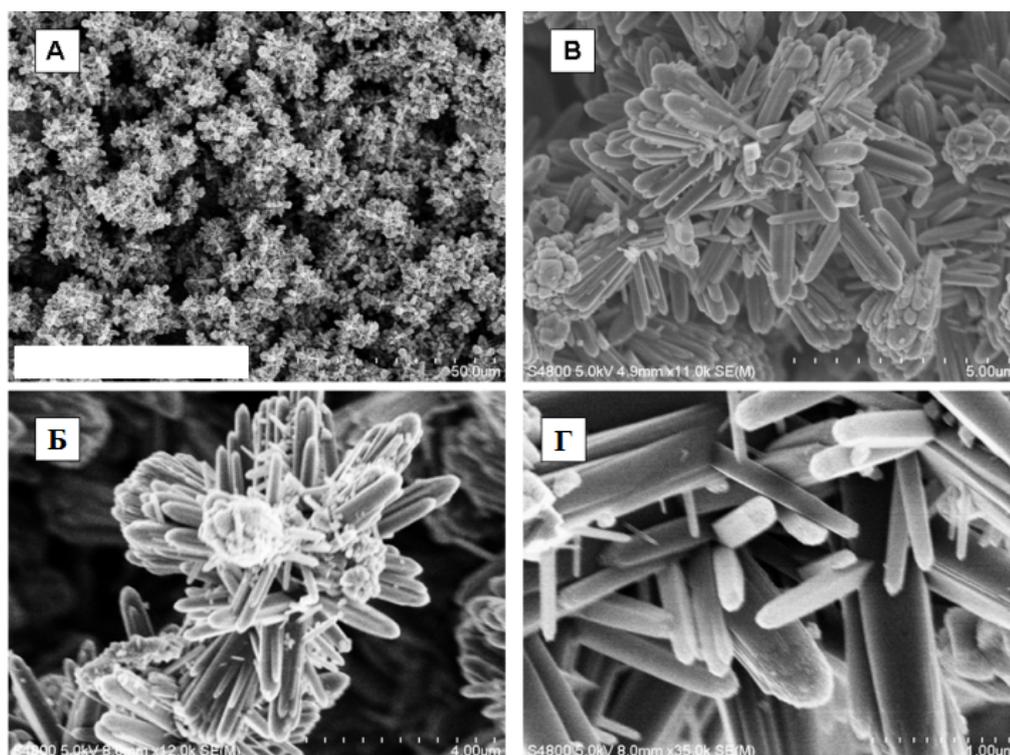


Рис. 1.8. ПЭМ изображения образцов TiO_2 , синтезированных гидротермальным методом (различное увеличение)

В процессе гидротермального синтеза возможно дополнительное воздействие на реакционную среду, например ультразвуком или микроволновым излучением. Подобный подход зачастую выделяют в отдельную группу методов. Так, гидротермально-ультразвуковой метод позволяет ускорить процесс синтеза TiO_2 за счет возникновения в растворе очагов высокой температуры (до 5000 К) и давления (до 1000 атм.) вследствие эффекта кавитации. Указанным методом получают TiO_2 в форме наночастиц [122], нанотрубок и наностержней [123].

Гидротермально-микроволновый метод синтеза подразумевает равномерное и сильное нагревание реакционной смеси за счет поглощения микроволнового излучения, что также

позволяет снизить продолжительность синтеза. Так, в работе [124] данным способом удалось получить наночастицы рутила всего за 5 минут. При этом было установлено положительное влияние микроволнового излучения на кристалличность и степень дисперсности образцов. Гидротермально-микроволновый метод также успешно применяют для получения TiO_2 в форме наностержней и нанонитей [125; 126].

1.4.3. Метод гидролиза в обратных мицеллах

Реакции гидролиза алколюлятов титана и других его соединений могут быть проведены внутри т.н. обратных мицелл — изолированных частиц нанометрового размера, в которых внешнюю оболочку образуют гидрофобные группы, а внутреннюю — гидрофильные. Обратные мицеллы формируются в неполярных органических растворах молекулами ПАВ, при этом возможно формирование монодисперсной системы. В процессе синтеза TiO_2 каждая из мицелл выступает в роли отдельного микрореактора, что обеспечивает высокую степень дисперсности получаемых наночастиц и узкое распределение их по размерам [127]. Однако необходимо учитывать тот факт, что сформированные в мицеллах наночастицы являются аморфными и не проявляют фотокаталитической активности. Для их кристаллизации прибегают к термической обработке.

В работе [128] наночастицы TiO_2 (анатаз) были получены путем гидролиза тетрабутоксититана в микроэмульсионной системе обратных мицелл, образованных ПАВ «ТХ-100» в растворе изооктана. Кристаллизация наночастиц осуществлялась гидротермальным методом. Полученные порошки TiO_2 обладали высокой удельной поверхностью и термической стабильностью вплоть до 600°C . Размер наночастиц контролировался путем выбора концентрации воды в растворе (см. рис. 1.9). Фотокаталитическая активность образцов в отношении толуола возрастала с уменьшением размера частиц и, соответственно, с ростом удельной поверхности образцов, что согласуется с общепринятыми представлениями.

1.4.4. Газофазные методы

Рассмотренные выше способы получения диоксида титана основаны на реакциях в жидких средах. Однако в некоторых случаях удобнее и эффективнее применять другой подход — т.н. газофазный синтез. Так, для получения тонких пленок TiO_2 широко используется метод химического осаждения из газовой фазы (CVD — chemical vapor deposition) [129; 130]. Формирование частиц TiO_2 происходит вследствие химических реакций (например, гидро-

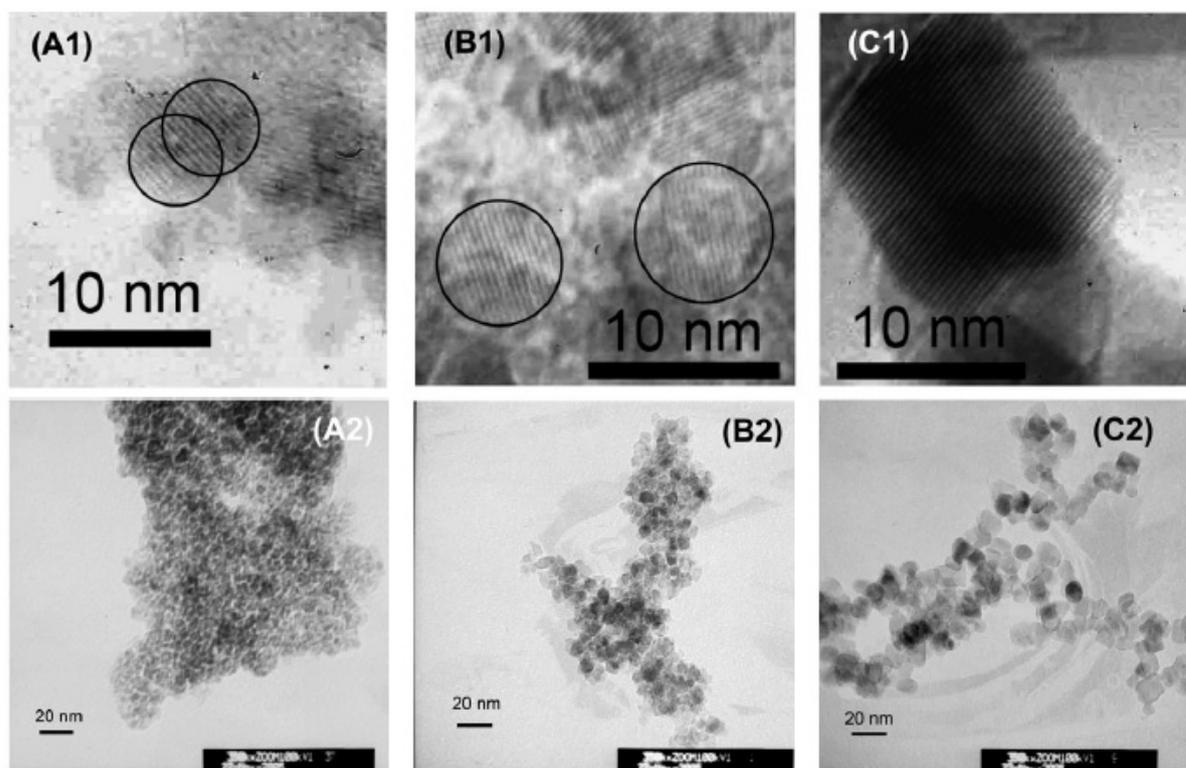


Рис. 1.9. Снимки ПЭМ ВР (A1–C1) и ПЭМ (A2–C2) наночастиц TiO_2 , полученных методом гидролиза в обратных мицеллах при различных концентрациях воды в растворе: (A) $W_0=3$, (B) $W_0=5$, (C) $W_0=10$

лиза алкоголятов титана), происходящих либо в газовой смеси, либо на поверхности подложки.

Газовая фаза TiO_2 может быть получена и физическим воздействием, например нагревом поверхности диоксида титана пучком электронов (метод электронно-лучевого напыления). Источником электронов служит нагретая электрическим током вольфрамовая нить. Данный метод выигрывает в сравнении с CVD, обеспечивая получение пленок TiO_2 с высокой кристалличностью и гладкой поверхностью. Кроме того, в продукте отсутствуют какие-либо нежелательные примеси, характерные для химических методов [131].

Другой подход газофазного синтеза TiO_2 заключается в проведении термической обработки (пиролиза) титан-содержащих соединений. При этом возможно использование прекурсоров TiO_2 как в форме аэрозолей, так и в газообразной форме. Первый случай подразумевает протекание термоиндуцированных химических реакций в ограниченной области пространства, что имеет сходство с описанным выше методом обратных мицелл и дает соответствующие преимущества — высокую дисперсность, правильную сферическую форму частиц, возможность управлять их размерами и кристалличностью [132]. Высокодиспер-

ные частицы TiO_2 получаются и во втором случае, когда уже газообразные прекурсоры вступают в реакции высокотемпературного разложения или газофазного гидролиза [133]. Таким образом, методы синтеза TiO_2 , основанные на пиролизе соединений титана, имеют целый ряд преимуществ, выгодно отличающих их от традиционных «мокрых» методов, что вызывает рост интереса к ним со стороны научного сообщества.

1.4.5. Синтез легированного TiO_2

Диоксид титана, легированный атомами металлов или неметаллов, может быть получен практически каждым из описанных выше методов. Как уже было упомянуто, наибольшую гибкость в отношении легирования проявляет золь-гель метод. Действительно, путем введения различных добавок в состав исходного гидролизующего раствора, можно синтезировать широчайший спектр материалов на основе TiO_2 с контролируемыми примесями, морфологией и составом поверхности [134]. Хорошо себя показали и гидротермальные методы легирования [135]. Перспективными выглядят технологии пиролиза аэрозолей, позволяющие получать легированный азотом TiO_2 в форме высокодисперсных частиц сферической формы [136].

Отдельно стоит выделить метод ионной имплантации, при котором ионы легирующей примеси вводятся в кристаллическую решетку материала напрямую. Требуемая высокая энергия ионов (10–5000 кЭв) достигается при помощи их разгона в электростатическом поле. При взаимодействии ионов с кристаллом возможно как их внедрение в виде междоузельных дефектов, так и замещение ими узловых атомов решетки. Метод ионной имплантации широко применяется в промышленности при производстве различных полупроводниковых приборов, в которых необходимо создание областей p- или n-типа (диоды, гетеропереходы и др.). Глубину и профиль приповерхностного легированного слоя контролируют выбором энергии и продолжительности воздействия. Метод с успехом применяется и в отношении диоксида титана. Так, в работе [137] с использованием ионной имплантации удалось получить TiO_2 , легированный хромом и ванадием. Также в литературе описано применение данного метода в легировании TiO_2 азотом [138]. Основным преимуществом описанного подхода является возможность точного контроля количества примеси в образцах, недостатком — слабое влияние на поверхность кристалла при неравномерной по глубине степени легирования.

1.5. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса как метод исследования диоксида титана

В параграфе 1.2 было показано, что фотокаталитическая активность материалов на основе диоксида титана в высокой степени зависит от свойств объемных и поверхностных дефектов в них. Собственные дефекты TiO_2 в виде ионов Ti^{3+} , кислородных и $\bullet\text{OH}$ -радикалов ответственны как за скорость объемной и поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, так и за адсорбцию органических веществ на поверхность материала. Примесные центры также влияют на данные процессы, однако их воздействие распространяется еще и на фоточувствительность TiO_2 в видимой области спектра. Таким образом, детальное изучение описанных выше дефектов необходимо для понимания механизмов фотоиндуцированных реакций в материалах на основе диоксида титана. Поскольку указанные центры, как правило, парамагнитны, эффективным методом их исследования является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Метод ЭПР основан на резонансном поглощении электромагнитного излучения свободными радикалами образца, помещенного в магнитное поле. Поглощение излучения становится возможным вследствие возникновения т.н. зеемановских подуровней энергии в результате взаимодействия магнитного поля со спином свободного (неспаренного) электрона S и последующего снятия вырождения по магнитному квантовому числу (эффект Зеемана). Число таких подуровней равно $N = 2S + 1$, для одного электрона $N = 2$. При этом переходы между ними происходят только при совпадении величины расщепления с энергией излучения:

$$h\nu = g\mu_B H, \quad (1.15)$$

где h — постоянная Планка в Дж·с, ν — частота поглощаемого ЭМИ в герцах, g — безразмерный фактор Ланде (в общем случае — тензорная величина), μ_B — магнетон Бора ($= eh/4\pi m_e$), H — напряженность внешнего магнитного поля, Тл. Фактор Ланде (или просто g -фактор) является одним из важнейших параметров системы, определяемых при помощи ЭПР: его величина характеризует как природу парамагнитного центра, так и его локальное окружение. g -фактор свободного электрона приблизительно равен 2,0023.

В случае наличия в системе каких-либо дополнительных взаимодействий (например, сверхтонкого), правая часть уравнения 1.15 значительно усложняется, при этом усложняется и форма наблюдаемого сигнала ЭПР, что позволяет извлечь дополнительную информацию об исследуемых образцах. Отметим, что для правильной интерпретации сложных

спектров ЭПР необходимо их компьютерное моделирование, которое зачастую становится отдельной вычислительной задачей.

Основным преимуществом метода ЭПР в исследовании функциональных материалов является его высокая чувствительность ($\sim 10^{10}$ парамагнитных центров на гаусс для X-диапазона частот) и возможность количественного анализа системы [139; 140]. Так, данный метод позволяет определять концентрацию спинов в образцах, времена их релаксации, значения g -факторов и констант сверхтонкого взаимодействия, а также выявлять различные зависимости парамагнитных свойств от внешних воздействий (например, температуры или освещения). В силу описанных выше преимуществ метод ЭПР зарекомендовал себя как один из наиболее востребованных в исследовании диоксида титана и материалов на его основе. Рассмотрим основные типы дефектов в TiO_2 , детектируемых ЭПР.

1.5.1. Центры Ti^{3+} (вакансии кислорода)

Как уже говорилось в параграфе 1.1, диоксид титана нестехиометричен по кислороду, вследствие чего в его кристаллической структуре всегда присутствуют кислородные вакансии. Потеря одного атома кислорода приводит к появлению двух центров Ti^{3+} в решетке TiO_2 . Данные парамагнитные центры хорошо детектируются методом ЭПР, в особенности при низких температурах [141]. При этом значения g -тензора Ti^{3+} -центров разнятся в зависимости от положения дефектов (на поверхности или в объеме кристалла) и кристаллической модификации образца. Что касается симметрии указанного тензора, то она всегда остается постоянной — аксиальной. В таблице 1.3 приведены g -факторы ионов Ti^{3+} для различных модификаций образцов и типов локального окружения.

Эксперименты показали, что ионы Ti^{3+} оказывают существенное влияние на фотокаталитическую активность TiO_2 , в частности появление таких дефектов может приводить к усилению чувствительности TiO_2 к свету видимого диапазона спектра [143].

1.5.2. Кислородные радикалы

Адсорбция органических или неорганических соединений на поверхность диоксида титана приводит к появлению стабильных или относительно стабильных радикалов на его поверхности, особенно при воздействии освещением. В работе [144] методом ЭПР было обнаружено наличие на поверхности TiO_2 не только центров типа Ti^{3+} , но и различных кислород-ассоциированных радикалов. В ходе исследования было установлено, что обнаруженные дефекты соответствуют молекулам супероксида O^{2-} и гидроксильным $\bullet\text{OH}$ -группам. При

Таблица 1.3. Типы Ti^{3+} -центров в TiO_2 и их g -факторы. А — анатаз, Р — рутил, НК — нанокристаллы, * — высокая концентрация. ПВС — поливиниловый спирт [142]

Ti^{3+} -центры	g_{\perp}	g_{\parallel}
$Ti^{3+}_{пов}$, А, НК, при рН 2,2; ПВС	1,925	1,885
$Ti^{3+}_{пов}$, НК, при рН 2,2; CH_3OH	1,930	1,885
$Ti^{3+}_{пов}$, НК, при рН 10,6; ПВС	1,945	1,880
$Ti^{3+}_{об}$, НК	1,988	1,957
Захваченные электроны, НК, А	1,990	1,960
$Ti^{3+}_{пов}$, НК, А, Hombicat UV 100	1,990	1,957
$Ti^{3+}_{об}$, НК, А, Hombicat UV 100	1,992	1,961
$Ti^{3+}_{об}$, НК, А	1,987, 1,988	-
$Ti^{3+}_{пов}$, НК, А *	1,928	-
$Ti^{3+}_{пов}$, НК, А *	1,924	-
$Ti^{3+}_{об}$, НК, А	1,988	1,961, 1,958
$Ti^{3+}_{пов}$, НК, Degussa P25 *	1,903	-
$Ti^{3+}_{об}$, А	1,96	-
$Ti^{3+}_{об}$, А	1,990	1,959; 1,960
$Ti^{3+}_{об}$, А	1,992	1,962
$Ti^{3+}_{об}$, А, Р	1,966; 1,965	1,946; 1,947
$Ti^{3+}_{об}$, Р	1,973	1,946
$Ti^{3+}_{об}$, Р *	1,955	-
Ti^{3+} , НК, А	1,947	-
Ti^{3+} , НК, Р	1,967	-

освещении их концентрация увеличивалась, что авторы объясняют нанометровыми размерами частиц: фотогенерированные носители заряда не успевают рекомбинировать и достигают поверхности, где вступают в реакцию с молекулами O_2 и OH -группами. В зависимости от метода синтеза образцов и при определенных условиях (например, при наличии освещения) на поверхности TiO_2 могут присутствовать и другие формы кислорода, такие как O^{3-} и O^- . В работе [145] были обнаружены поверхностные радикалы вида $Ti^{4+}O^{\bullet}Ti^{4+}OH^-$, образованные дырками, захваченными поверхностью под влиянием освещения. При нагреве того же образца наблюдались радикалы $Ti^{4+}O^{2-}Ti^{4+}O^{\bullet}$ (тот же эффект достигался

при освещении с уменьшением температуры). Параметры некоторых кислород-ассоциированных радикалов в TiO_2 приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Типы кислород-ассоциированных радикалов в TiO_2 и их g -факторы. А — анатаз, Р — рутил [142]

Радикалы	g_x	g_y	g_z
O^- (TiO_2 , А + $h\nu$)	2,020	2,009	2,002
O^- (TiO_2 , Р + примесь Ga)	2,030	2,023	2,007
O^- (TiO_2 , Р + примесь Al)	2,026	2,019	2,003
O^- (вакансия, поверхность TiO_2)	2,028	2,016	2,004
O^- (TiO_2 , А, H_2O коллоиды)	2,027	2,019	2,007
O^- (TiO_2 , А)	2,019	2,010	2,004
O^{2-} (TiO_2 , А + $h\nu$)	2,024÷2,025	2,009	2,002÷2,003
O^{2-} (TiO_2 , Р, в атм. O_2)	2,020÷2,030	2,008÷2,009	2,003÷2,004
O^{2-} (TiO_2 , А + $h\nu$ или в атм. CO)	2,023	2,010	2,0035
O^{2-} (TiO_2 , А, в атм. CO)	2,019÷2,030	2,009	2,004
$\bullet\text{OH}$ (TiO_2 , поверхность)	2,015	2,015	2,003
$\text{Ti}^{4+}\text{O}^- \bullet \text{Ti}^{4+}\text{OH}^-$	2,018	2,014	2,004
$\text{Ti}^{4+}\text{O}^{2-} \text{Ti}^{4+}\text{O}^- \bullet$	2,030	2,018	2,004

Из таблицы видно, что: а) существует возможность генерации различных радикалов на поверхности и в объеме TiO_2 , для чего используются дополнительные экспериментальные подходы; б) параметры данных радикалов зачастую близки друг к другу, что приводит к сложностям при интерпретации экспериментальных результатов.

1.5.3. Примесные центры

Радикалы углерода и азота

Несмотря на то, что легированный углеродом диоксид титана показывает увеличение фотоактивности по сравнению с исходным материалом [146; 147], результаты ЭПР-спектроскопии C- TiO_2 не представляют значительного интереса. Причина заключается в том, что сигнал углеродных радикалов в матрице TiO_2 проявляется в большинстве случаев одиночной симметричной линией с g -фактором в диапазоне 2,003–2,007. Многие авторы склонны полагать, что увеличение фотокаталитической активности такого материала связано не с наличием углеродной примеси как таковой, а с формированием центров Ti^{3+} вследствие

легирования [148]. Теоретические изыскания показали, что к повышенной концентрации кислородных вакансий может приводить образование уровней энергии в запрещенной зоне TiO_2 , ассоциированных с 2p-состояниями углерода.

Примесные азотные центры, в отличие от центров углерода, демонстрируют намного более сложную структуру спектров ЭПР. Данное обстоятельство вызвано наличием сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома азота, вследствие чего происходит дополнительное и весьма характерное расщепление линий в спектре ЭПР. Поэтому еще со времен публикации Асахи [13] идентификация данных сигналов не вызывала трудностей. Ниже приведены стандартные параметры азотных центров в TiO_2 , широко описанных в литературе [82; 149]: g -тензор — $g_1=2,005$, $g_2=2,004$, $g_3=2,003$, константы СТВ — $A_1=2,3$ Гс, $A_2=4,4$ Гс, $A_3=32,3$ Гс. На сегодняшний день существуют две теоретические модели встраивания азота в решетку TiO_2 : модель внедрения в междоузлие и модель замещения кислорода. Метод ЭПР позволяет обнаружить оба указанных типа примеси. Также была отмечена значительная чувствительность интенсивности азотной линии в спектре ЭПР к различным типам освещения, что позволяет использовать данный метод в *in situ* изучении азот-ассоциированных фотоиндуцированных реакций в N- TiO_2 .

Ионы ванадия и хрома

Легирование ванадием является популярным методом увеличения фотокаталитической активности TiO_2 . Ионы V^{4+} в кристаллической решетке диоксида титана очень легко наблюдать методом ЭПР в силу высокого магнитного момента ядра ванадия ^{51}V ($I=7/2$), спин-орбитальное взаимодействие электрона с которым приводит к расщеплению спектральной линии на 8 хорошо различимых узких компонент [150]. Ванадиевые центры в TiO_2 , как и многие другие, могут находиться на поверхности и в объеме частиц, при этом параметры линий ЭПР будут различаться. Кроме того, при повышении концентрации ионов V^{4+} в образце начинает проявляться спин-обменное взаимодействие между ними, которое приводит к сильному уширению линий ЭПР и детальная характеристика спектра становится невозможной [142; 151]. Основные параметры ванадий-ассоциированных парамагнитных центров приведены в табл. 1.5.

Другим переходным металлом, широко используемым при легировании диоксида титана, является хром [152; 153]. Примесные центры Cr^{3+} и Cr^{5+} в решетке TiO_2 обладают электронными конфигурациями $3d^3$ и $3d^1$ соответственно.

Таблица 1.5. Параметры радикалов ванадия в диоксиде титана. А — анатаз, Р — рутил, НК — нанокристалл, ПК — поликристалл. Константы СТВ приведены в 10^4 см^{-1} [142]

Образец	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}
TiO ₂ , НК, Р	1,937	1,968	158,3	49,6
TiO ₂ , НК, А	1,922	1,956	163,3	50
TiO ₂ , ПК, Р	1,950	1,983	157,5	51
TiO ₂ , НК, А	1,930	1,960	149,6	46,7
TiO ₂ , ПК, Р	1,960	2,00	163	70
TiO ₂ , ПК, А	1,907	1,970	161	60
TiO ₂ , ПК, А	1,938	-	164,7	-
TiO ₂ , ПК, Р	1,958	1,96	140	45,8
TiO ₂ , ПК, Р	1,950	1,983	157,6	51
TiO ₂ , НК, А	1,948	1,973	150	73,7
TiO ₂ , ПК, Р	1,922	1,991	172,3	67

Параметры парамагнитных центров Cr³⁺ и Cr⁵⁺ в решетке TiO₂ приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6. Параметры ЭПР ионов хрома в диоксиде титана [142]

Ион	Образец	g	$ D , \text{ см}^{-1}$	$ E , \text{ см}^{-1}$
	TiO ₂ , Рутил	1,97	0,68	0,14
	TiO ₂ , Анатаз	1,972	0,037	-
Cr ³⁺	TiO ₂ , Анатаз	1,97	0,056	-
	TiO ₂ , Брукит	1,97	0,12	0,03
		$g_x = 1,949$	$A_x = 0,001$	
Cr ⁵⁺	TiO ₂ , Анатаз	$g_y = 1,968$	$A_y = 0,0014$	-
		$g_z = 1,935$	$A_z = 0,0039$	

Другие парамагнитные центры в TiO₂

В литературе описано множество наблюдений различных парамагнитных центров в TiO₂, которые мы не будем рассматривать отдельно. В таблице 1.7 отмечены лишь некоторые из них.

Таблица 1.7. Параметры ЭПР различных примесных центров в TiO_2 . А — анатаз, Р — рутил, Б — брукит, ОК — одиночный кристалл, НК — нанокристаллы, ПК — поликристаллы. Константы СТВ приведены в 10^4 см^{-1} [142]

ПЦ	Образец	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z
NO_2^\bullet	НК, А	2,0055	1,9925	2,0023	50,7	46,2	63,7
NO^\bullet	НК, А	2,002	1,999	1,9275	-	30,2	-
Mo^{5+}	ОК, А	1,834	1,759	1,842	32,2	36,8	74,1
	ОК, Б	1,8159	1,7874	1,9148	35,3	29,0	76,5
	ОК, Р	1,8117	1,7884	1,9125	24,7	30,5	65,9
W^{5+}	ОК	1,4725	1,4431	1,5944	40,8	63,7	92,5
	ОК	1,4731	1,4463	1,5945	40,5	63,9	92,0
Nb^{4+}	НК, А	$\approx 1,979$	$\approx 1,979$	1,947	-	-	-
	ОК, Р	1,973	1,981	1,948	1,66	7,93	2,32
	ОК, Р	1,973	1,981	1,948	1,8	8,0	2,1
Ta^{4+}	ОК, Р	1,979	1,979	1,945	$< 2,5$	$< 2,5$	2,7
Mn^{4+}	ОК	-	1,990	-	72,7	70,4	72,7
Mn^{3+}	ОК ^а	2,00	2,00	1,99	52,8	80,6	84,5
Ce^{3+}	ОК, Р	4,394	2,069	3,866	-	-	-
Ni^{3+}	ОК	2,085	2,254	2,084	-	-	-
Ni^{2+}	ОК ^б	2,10	2,10	2,20	-	-	-
Ni^+	ОК	2,237	2,050	2,272	-	-	-
Co^{2+}	ОК-1	2,19	3,75	5,88	40	26	150
	ОК-2	2,090	3,725	5,86	39,1	25	143
Cu^{2+}	ПК, Р	2,200	2,188	1,998	20,0	20,5	163,2 ^в
	ОК, А	2,090	2,091	2,435	17,3	13,1	83,0 ^в
	ОК, Р	2,093	2,105	2,344	29	19	88

^а $D = -3,4 \text{ см}^{-1}$, $E = 0,116 \text{ см}^{-1}$; ^б $D = -83,4 \text{ см}^{-1}$, $E = 1,375 \text{ см}^{-1}$; ^в для ^{63}Cu .

Таким образом, метод ЭПР является определяющим в изучении дефектов, а значит и фотокаталитических реакций на поверхности и в объеме диоксида титана.

Выводы из литературного обзора и постановка задачи исследования

Проведенный анализ литературы показал, что к моменту постановки целей настоящей работы имеется значительный объем экспериментального и теоретического материала по методам синтеза и исследования оптических, электронных и фотокаталитических свойств структур на основе диоксида титана, обладающих высокой фотокаталитической активностью, в том числе и при облучении светом видимого диапазона.

Несмотря на большой объем накопленных данных, интерес к TiO_2 продолжает расти, что связано с продолжающимся поиском новых доступных функциональных материалов для очистки окружающей среды. Диоксид титана как фотокатализатор прекрасно подходит на эту роль, являясь при этом не только доступным, но и простым в синтезе, нетоксичным материалом, однако до сих пор не удалось получить приемлемый для коммерческой реализации продукт на его основе. TiO_2 , используемый в современных фильтрах, требует непрерывного облучения УФ-светом, что по понятным причинам повышает стоимость эксплуатации и обслуживания прибора, а также вносит дополнительный отрицательный вклад в экологическую обстановку. В данной ситуации необходим единый подход в фундаментальном исследовании материалов на основе TiO_2 , обеспечивающий их дальнейшую практическую реализацию. К моменту начала настоящего исследования такой подход в научном сообществе отсутствовал.

Так, в литературе подробно описано применение метода ЭПР в изучении дефектов в TiO_2 , как примесных так и собственных. Данные дефекты ответственны за протекание фотокаталитических реакций. Более того, показана возможность *in situ* детектирования таких дефектов методом ЭПР при освещении. Однако представленные в литературе данные не только не полны (не редкой является ситуация, когда авторы заявляют о необходимости дальнейших исследований, но не проводят их), но зачастую противоречат друг другу. Необходимо дальнейшее развитие методик *in situ* диагностики радикалов в диоксиде титана, ответственных за скорость фотокатализа. Кроме того, необходима систематизация полученных данных.

Для этого нами были поставлены следующие задачи:

1. Изучить влияние освещения в широком спектральном диапазоне на природу и свойства дефектов в образцах нанокристаллического диоксида титана, легированного различными примесями, а также в мезокристаллах TiO_2 и наногетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$.
2. Выявить механизмы фотоиндуцированных реакций дефектов в указанных структурах, описывающие процессы их появления, исчезновения и перезарядки. Исследовать процессы накопления фотовозбужденных носителей заряда в образцах.
3. Исследовать на предмет деградации оптоэлектронные свойства образцов легированного диоксида титана в процессе хранения при нормальных условиях и при повышенной температуре.
4. Определить оптимальные параметры синтеза исследуемых структур, обеспечивающие их наилучшую фоточувствительность в видимой области спектра и наибольшее время жизни фотовозбужденных носителей заряда в них.

Глава 2

Образцы и методика эксперимента

В настоящей главе подробно описаны методы синтеза образцов, а также методы исследования парамагнитных центров в них. Дополнительно приведены протоколы обработки полученных данных.

2.1. Образцы

2.1.1. Диоксид титана, легированный углеродом

Объемно-легированный образец C-TiO₂-1, содержащий 0,42 вес. % углерода, был получен путем гидролиза тетрахлорида титана с гидроксидом тетрабутиламмония с последующим отжигом в течение 1 ч. при 400 °С и 2 ч. при 350 °С [88]. Поверхностно-легированный образец C-TiO₂-2, содержащий 1,05 вес. % углерода, был получен суспендированием 3 г диоксида титана (Kerr-McGee Pigments GmbH) и 4 мл глицерина в 50 мл дистиллированной воды. После сушки в течение 30 минут суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение ночи, а затем растворитель удаляли. После этого остаток измельчали до мелко порошка и прокаливали на воздухе в течение 30 мин при 300 °С. Образец C-TiO₂-3 являлся коммерчески доступным поверхностно-модифицированным материалом и содержал 0,46 вес. % углерода (Kronos). Все весовые проценты углерода, указанные выше, были получены с помощью элементного анализа. Согласно данным рентгеновской дифракции, все образцы TiO₂ представляли собой анатаз [88].

Синтез образцов проводился в группе проф. Х. Киша (университет имени Фридриха-Александра, г. Эрланген, Германия).

Таблица 2.1. Образцы диоксида титана, легированного углеродом

№	Образец	Тип	вес. % C
1	C-TiO ₂ -1	Объемно-легированный	0,42
2	C-TiO ₂ -2	Поверхностно-легированный	1,05
3	C-TiO ₂ -3	Поверхностно-легированный (Kronos)	0,46

2.1.2. Диоксид титана, легированный азотом

Было изучено два типа образцов TiO_2 , легированного азотом:

1. Синтезированного методом пиролиза гидролизованных аэрозолей (микросферы).
2. Синтезированного методом золь-гель (наночастицы).

1. Экспериментальная установка для синтеза легированного азотом TiO_2 в виде микросфер состояла из двух частей, первая из которых предназначалась для гидролиза водного аэрозоля TiCl_4 , а вторая — для сушки и отжига получившегося продукта [154]. 1-я часть включала источник сжатого сухого воздуха с двумя контроллерами массового расхода (1 л/мин каждый) для подачи либо газа-носителя, проходящего через ультразвуковой распылитель, работающий на частоте 2,67 МГц (диаметр капель около 0,5–5 мм), либо паров TiCl_4 из 250 мл колбы с жидким TiCl_4 , предварительно нагретым до 70 °С. Выходы испарителя и распылителя соединялись со стеклянным тройником, где реакция гидролиза происходила при атмосферных условиях, а продукты реакции проходили через гибкий шланг во вторую часть установки. Данная часть состояла из лабораторной печи с кварцевой трубкой длиной около 700 мм и внутренним диаметром 45 мм, на конце которой находился фильтр из пористого стекла. Диапазон температуры отжига составлял от 600 до 1000 °С. Степень легирования контролировалась путем варьирования концентрации прекурсора азота (мочевины) в исходном гидролизующем растворе.

Образцы были получены А. Б. Тарасовым на Химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова.

2. Образцы легированного азотом диоксида титана в форме наночастиц были получены золь-гель методом с использованием карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в качестве прекурсора азота. Для проведения легирования прекурсор в течение 3 часов кипятили с титановой кислотой ($\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) с использованием обратного холодильника. Для получения серии образцов с различными концентрациями примеси азота использовались следующие соотношения реагентов: 20 г карбоната аммония в 100 мл воды, 35 г карбоната аммония в 100 мл воды, 75 г карбоната аммония в 100 мл воды. Полученный белый осадок отделяли центрифугированием и отжигом при 300 °С в течение суток. Полученные образцы имеют следующие обозначения: N- TiO_2 -а, N- TiO_2 -b, N- TiO_2 -с соответственно. Нелегированный образец TiO_2 , полученный тем же способом, обозначается как N(0)- TiO_2 .

Синтез образцов проводился в группе проф. Х. Киша (университет имени Фридриха-Александра, г. Эрланген, Германия).

Таблица 2.2. Образцы легированного азотом TiO_2 , полученные методом пиролиза гидролизированных аэрозолей

Образец	Концентрация прекурсора, %	Температура отжига, °C
N-TiO ₂ -0.1-1000	0.1	1000
N-TiO ₂ -1-600	1	600
N-TiO ₂ -1-800	1	800
N-TiO ₂ -1-1000	1	1000
N-TiO ₂ -5-600	5	600
N-TiO ₂ -5-800	5	800
N-TiO ₂ -5-1000	5	1000
N-TiO ₂ -10-600	10	600
N-TiO ₂ -10-800	10	800
N-TiO ₂ -10-1000	10	1000
TiO ₂ -600	0	600
TiO ₂ -1000	0	1000

Таблица 2.3. Образцы легированного азотом TiO_2 , полученные золь-гель методом

Название образца	Количество прекурсора, г
N-TiO ₂ -a	20
N-TiO ₂ -b	35
N-TiO ₂ -c	75
N(0)-TiO ₂	0

2.1.3. Мезокристаллы диоксида титана, содержащие фтор и углерод

Мезокристаллы представляют собой упорядоченные системы, которые состоят из наноблоков (кристаллитов схожей формы и размера), имеющих определенную кристаллографическую ориентацию. Мезокристаллы на основе диоксида титана впервые были описаны относительно недавно [155; 156] и являются на текущий момент одной из наиболее перспективных форм данного материала для применения в фотокаталитических устройствах нового поколения [155; 157].

Новый подход к синтезу мезокристаллов на основе диоксида титана с использованием полиэтиленгликоля (ПЭГ) PEG-6000 включает в себя несколько этапов. Сначала $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (Sigma-Aldrich UK) в количестве 0,1 моль/л, PEG-6000 (Alfa Chemicals Ltd.) и гелеобразующий агент H_3BO_3 (Alfa Chemicals Ltd.) в количестве 0,2 моль/л растворяли в дистиллированной воде (30 мл) при непрерывном перемешивании. После полного растворения реагентов полученный гель выдерживали при 35°C в течение 20 часов. Полученный осадок выделяли центрифугированием / декантацией и затем промывали водой (3×20 мл) и ацетоном (3×20 мл). Отметим, что высокие концентрации ПЭГ, используемого в качестве матрицы, приводят к агломерации мезокристаллов, а низкие — к появлению внутренних дефектов [157]. Поэтому выбор оптимального количества PEG-6000 имеет решающее значение для образования неагломерированных и не содержащих дефектов мезокристаллов NH_4TiOF_3 . В работе [157] было установлено, что для получения образцов с наилучшими структурными и фотокаталитическими свойствами оптимальные молярные отношения реагентов при синтезе должны быть следующими: $\text{PEG-6000}:(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6:\text{H}_3\text{BO}_3 = 1:2:4$. После синтеза мезокристаллы NH_4TiOF_3 нагревали на воздухе при 450°C в течение заданного периода времени (2, 4 и 8 часов). Процедура нагрева проводилась с использованием печи Nabertherm HTCT 03/14, а выхлоп выпускался в специальный дымовой шкаф. Газообразный HF высвобождается во время описанной термически индуцированной трансформации. Образцы, полученные описанным выше методом, перечислены в табл. 2.4.

Синтез данных образцов проводился в группе О. В. Бойцовой на Химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова.

Таблица 2.4. Образцы мезокристаллического TiO_2

Образец	Время отжига, ч
NH_4TiOF_3	-
TiO_2 -2Г	2
TiO_2 -4Г	4
TiO_2 -8Г	8

2.1.4. Гетероструктуры на основе оксидов титана, молибдена и ванадия

Нанокристаллический TiO_2 в виде водного коллоида был получен методом управляемого гидролиза [158] в условиях медленного титрования водного раствора 2,5 моль TiCl_4

и 0,65 моль HCl, охлажденного до 0 °С, раствором NH₄OH (12,5 %) при интенсивном перемешивании. Средний размер наночастиц TiO₂ (чистый анатаз), в соответствии с данными просвечивающей электронной микроскопии, составил 4 нм. Затем в коллоидный раствор TiO₂ вводили расчетное количество (NH₄)₂MoO₃ или смеси (NH₄)₂MoO₃ + NH₄VO₃ с последующим распылением на стеклянную подложку, нагретую до 200 °С. Полученные пленки TiO₂/MoO₃ и TiO₂/MoO₃:V₂O₅ подвергались термообработке при 450 °С в течение 1 ч на воздухе. Затем пленки были удалены с подложки для получения порошка.

Синтез данных гетероструктур проводился группой проф. Д. В. Свиридова (Белорусский Государственный Университет)

2.2. Методы изучения морфологии и оптических свойств образцов

В данном параграфе описаны методы характеристики исследуемых образцов и применяемое оборудование. В случаях использования оборудования, отличного от перечисленного ниже, об этом дополнительно будет сказано в тексте.

Электронная микроскопия

Размер кристаллитов и кристаллическая структура образцов были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB OMEGA (ЦКП МГУ имени М. В. Ломоносова). Ускоряющее напряжение 100 кВ, разрешение изображения 0,2 нм, увеличение 80–500000 раз. Небольшие количества порошков помещали на золотые сетки, покрытые тонкой полимерной пленкой.

Изучение поверхностной микроструктуры образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 и растрового электронного микроскопа Leo Supra 50VP.

Метод БЭТ

Низкотемпературные измерения адсорбции азота методом БЭТ проводились с использованием анализатора АТХ-6 (Катакон, Россия). Перед проведением измерений образцы (масса 30–60 мг) дегазировали в сухом потоке гелия при 200 °С в течение 30 мин. Определение площади поверхности проводили с помощью 5-точечного метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительного давления $P/P_0 = 0,05–0,25$.

Спектроскопия диффузного отражения (УФ-вид)

Спектры УФ-видимого поглощения получены на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 950 (США). Исследования проводились в режиме диффузного отражения в интервале длин волн 190–1100 нм.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование химического состава образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на приборе Kratos Axis ultra DLD. При съемке использовали монохроматизированное $Al_{K\alpha}$ излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ). Спектры записаны при параметре Pass Energy 80, с использованием нейтрализатора, компенсирующего зарядку образца. Вычисление фона проводили методом Ширли, пики описывали смешанными Гаусс-Лоренцевыми функциями. Точность определения энергии связи составила $\pm 0,1$ эВ.

2.3. Методика измерений спектров ЭПР

Изучение парамагнитных дефектов и их фотоиндуцированных реакций выполнялось с использованием ЭПР-спектрометра Bruker ELEXSYS E500 (рабочая частота 9,5 ГГц (X-диапазон), чувствительность $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гц), изображенного на рис. 2.1. Образцы помещались в кварцевые ампулы диаметром 4 мм, которые фиксировались специальным держателем и занимали небольшой объем резонатора. Измерения проводились в широком температурном интервале от 5 до 300 К с использованием системы температурного контроля Bruker ER 4112HV (в качестве охлаждающего агента использовался жидкий гелий). При необходимости использовалось охлаждение жидким азотом в заливном криостате (Bruker).

Освещение образцов в широком спектральном диапазоне (250–1000 нм) осуществлялось непосредственно в резонаторе спектрометра с помощью ртутной УФ-лампы Bruker ER 202UV (мощность 50 Вт) и вольфрамовой галогеновой лампы (мощность 100 Вт). Для облучения образцов квантами света с различными длинами волн (энергиями квантов) дополнительно использовался монохроматор МДР-41. Для выделения видимой области спектра использовался cut-off фильтр.

Для расчета концентрации парамагнитных центров в образцах использовался эталон с известным количеством спинов ($CuCl_2 \cdot H_2O$). Требуемая величина концентрации $N_{обр}$ рассчитывалась при помощи простого соотношения $N_{обр} = N_{эт} \cdot S_{обр}/S_{эт}$, где $S_{обр}$ и $S_{эт}$ — площади под спектрами поглощения образца и эталона соответственно, а $N_{эт} = (6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{18}$



Рис. 2.1. ЭПР-спектрометр Bruker ELEXSYS E500

— концентрация парамагнитных центров в эталоне. Спектры образца и эталона были записаны при одинаковых параметрах, либо эти параметры были приведены друг к другу. При необходимости точного определения g -факторов использовался эталон MnO , содержащий ионы Mn^{2+} . Интенсивность сигнала ЭПР рассчитывалась как расстояние от минимума до максимума на экспериментальной кривой («peak to peak»). Погрешность измерений составила не более 5 %.

2.4. Компьютерное моделирование спектров ЭПР

Известно, что зачастую экспериментальные спектры ЭПР представляют собой суперпозицию нескольких резонансных линий, соответствующих различным парамагнитным центрам. Данные линии, в свою очередь, могут осложняться различного рода анизотропией (g -фактора, СТВ) и наличием дополнительных электрон-электронных или электрон-ядерных взаимодействий. В этой связи критически необходимо решение, позволяющее достоверно идентифицировать каждую линию в суперпозиции для последующего определения природы центров, соответствующих этой линии, их концентрации, времен релаксации и других параметров.

В настоящей работе для данных целей использовалось численное моделирование экспериментальных спектров ЭПР в среде программирования MATLAB при помощи пакета функций «EasySpin», разработанного в 2006 г [159]. Для каждого из полученных спектров был написан соответствующий программный код, учитывающий все параметры, особенности и цели каждого конкретного эксперимента. Такой подход, несмотря на отсутствие

«user-friendly» интерфейса (как, например, в программе «SimFonia» от Bruker) позволяет добиться высокой степени кастомизации, поскольку код программы всегда можно изменить и настроить под любые имеющиеся задачи.

Ниже приведен пример программного кода (с комментариями) для моделирования спектра ЭПР образца $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ ($T = 300$ К).

```

1 clear , clf % очистка предыдущих действий
2 % загрузка экспериментального спектра ЭПР в массив spc
3 [G,spc] = eprload('C:\Users\TiO2-MoO3\MoO3L40')
4
5 hold on;
6 plot(G,spc,'r'); % построение экспериментального спектра
7
8 % Задание параметров эксперимента
9 Exp.mwFreq = 9.850285; % частота ЭМИ
10 Exp.nPoints = 2048; % число точек
11 Exp.ModAmp = 0.1; % амплитуда модуляции
12 Exp.CenterSweep=[355.0 40]; % диапазон по магнитному полю
13 Exp.Temperature = 298; % температура эксперимента
14
15 % Ниже – задание параметров спин-гамильтониана
16 % N-радикалы
17 Sys1.g = [2.007 2.0057 2.00432]; % g-фактор
18 Sys1.Nucs='N'; % ядро, с которым взаимодействует электрон
19 Sys1.S=1/2; % неспаренный спин
20 Sys1.A = [1.3 3.6 32.9]*2.8; % константы СТВ, МГц
21 Sys1.HStrain = [2.86 2.59 2.1]*2.8; % ширины линий, МГц
22 Vary1.g = [0.01 0.01 0.01]; % vary.X – диапазон варьирования для величины X
   в функции esfit
23 Vary1.HStrain = [1.4 1.4 1.4]*2.8;
24 Vary1.A = [2.2 3.2 10.5]*2.8;
25
26 % Ti3+ поверхностные центры
27 Sys2.g = [1.942 1.926];
28 Sys2.HStrain = [29 42]*2.8;

```

```

29 Vary2.g = [0.03 0.02];
30 Vary2.HStrain = [10 10]*2.8;
31
32 % Ti3+ объемные центры
33 Sys3.g = [1.9712 1.9675];
34 Sys3.HStrain = [14.5 12]*2.8;
35 Vary3.g = [0.03 0.03];
36 Vary3.HStrain = [11 9]*2.8;
37
38 % задание весовых коэффициентов (при числе линий больше 1)
39 Sys1.weight = 212;
40 Sys2.weight = 2821;
41 Sys3.weight = 167;
42
43 [G, sim1]=pepper(Sys1,Exp); % моделирование линии 1
44 [G, sim2]=pepper(Sys2,Exp); % моделирование линии 2
45 [G, sim3]=pepper(Sys3,Exp); % моделирование линии 3
46 % моделирование суперпозиции линий 1–3
47 [G, sim]=pepper({Sys1, Sys2, Sys3},Exp);
48
49 plot(G, sim, 'black', G, spc, 'red'); % построение полученного спектра
50
51 % выбор параметров функции esfit
52 FitOpt.Method = 'nelder';
53 FitOpt.Scaling = 'lsq';
54 % "автоматический" подбор параметров спиновой системы функцией esfit
55 esfit('pepper', spc, {Sys1, Sys2, Sys3}, {Vary1, Vary2, Vary3}, Exp, [], FitOpt);
56
57 data = [G(:) sim(:)]; % экспорт результатов
58 save('C:\Users\sim_export.dat', 'data', '-ascii');

```

Отметим, что при помощи «EasySpin» можно реализовать подбор параметров сложной спиновой системы в полуавтоматическом режиме, используя функцию `esfit` (см. код выше). При этом необходимо задать диапазон варьирования для каждого из параметров и выбрать метод численного подбора (возможно последовательное вычисление различными

методами). Пример работы функции `esfit` изображен на рис. 2.2. Следует отметить, однако, что выполнение автоматического моделирования занимает большое количество времени (иногда — более суток) даже при использовании современного оборудования. Поэтому число варьируемых параметров спиновой системы должно быть сокращено до минимума. Это достигается предварительным анализом спектра и ручным подбором основных параметров при помощи, например, эталонов g -фактора.

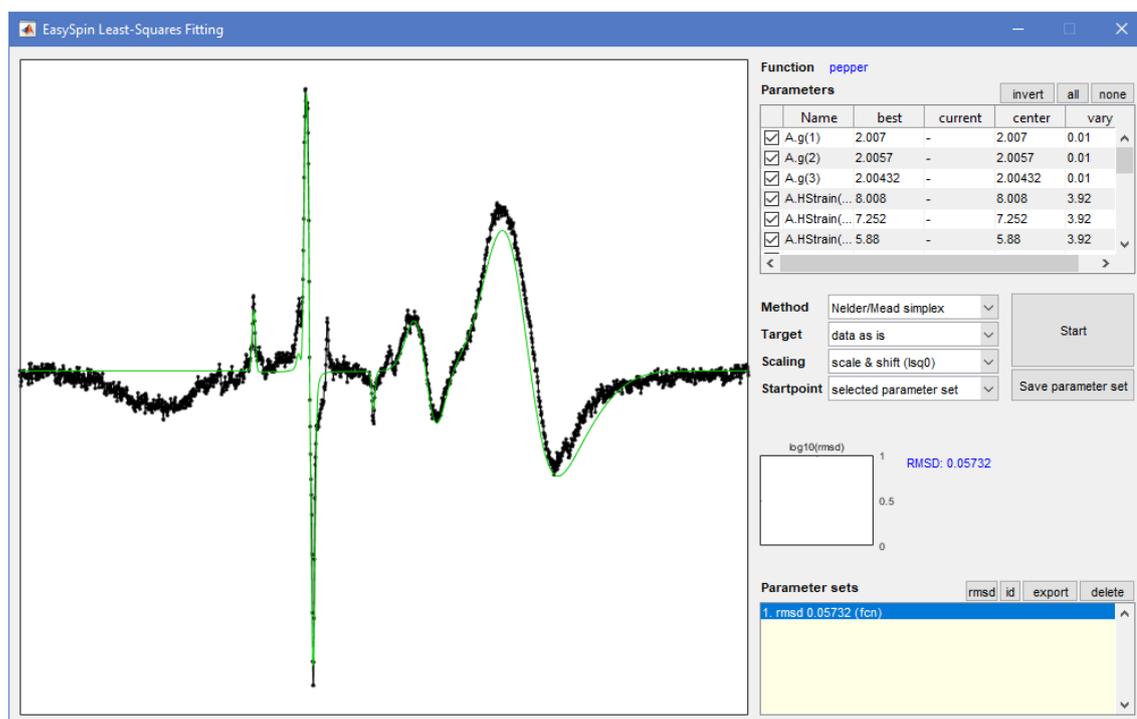


Рис. 2.2. Автоматический подбор параметров спиновой системы при помощи «EasySpin». Окно программы.

Изучение фотоиндуцированных реакций парамагнитных центров в легированном диоксиде титана

Как было отмечено в пп. 1.3.1 и 1.3.2 главы 1, легированный диоксид титана в форме частиц малого (менее 10 нм) размера проявляет более высокую фотокаталитическую активность, нежели нелегированный TiO_2 (например, [15; 58–63; 69; 72; 89]). В качестве легирующих примесей используют атомы неметаллов (азот [13; 73; 74; 82], углерод [78; 88–90], фосфор [69], сера [70], фтор [71] и др.) и металлов (хром [63], ванадий [142; 150] и др.). Было показано, что введение указанных примесей позволяет эффективно «уменьшить» ширину запрещенной зоны диоксида титана, повышая тем самым его фоточувствительность в видимой области спектра. Структурные дефекты — как примесные, так и собственные, — неизбежно образующиеся в кристаллической решетке легированного TiO_2 , играют здесь ключевую роль, изменяя его электронную структуру и участвуя в фотоиндуцированных реакциях генерации-рекомбинации носителей заряда. Очевидно, что для повышения фотокаталитической активности TiO_2 необходимо не только понимание влияния природы и концентрации дефектов на процессы их взаимодействия со светом, но и изучение динамики таких процессов *in situ*. Поскольку указанные дефекты в большинстве своем являются парамагнитными, для этих целей в настоящей работе был выбран метод ЭПР-спектроскопии.

Основным объектом исследования в данной главе являлись образцы диоксида титана, легированного углеродом (п. 2.1.1 гл. 2) и азотом (п. 2.1.2 гл. 2).

3.1. Парамагнитные центры в диоксиде титана, легированном углеродом

Согласно данным рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3М, $\lambda = 0,15406$ нм, линия $\text{Cu K}_{\alpha 1}$) и просвечивающей электронной микроскопии, образцы, изучаемые в данном разделе (см. табл. 2.1), представляют собой кристаллы анатаза неправильной формы размером от 10 до 20 нм (рис. 3.1).

На рис. 3.2 представлены спектры ЭПР поверхностно-легированных образцов С- TiO_2 -2 и С- TiO_2 -3, зарегистрированные при $T = 5$ К. Данные одиночные линии ЭПР практически изотропны и различаются только уровнем интенсивности. Параметры указанных линий сле-

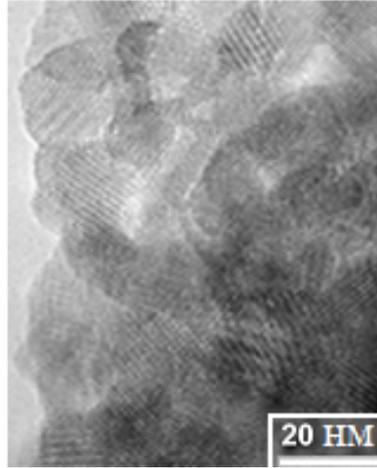


Рис. 3.1. Микрофотографии образца C-TiO₂-1.

дующие: $g = 2,0030 \pm 0,0005$; ширина линии $\Delta H_2(\text{C-TiO}_2-2) = 4,7 \pm 0,2$ Гс и $\Delta H_3(\text{C-TiO}_2-3) = 3,7 \pm 0,2$ Гс. Образцы с большей концентрацией углерода (C-TiO₂-2) обладают большей концентрацией парамагнитных центров: $N_2(\text{C-TiO}_2-2) = 2 \cdot 10^{16}$ спин/г, $N_3(\text{C-TiO}_2-3) = 4 \cdot 10^{15}$ спин/г. Аналогичные сигналы ЭПР были зарегистрированы в работах [160; 161], где они были приписаны оборванным связям углерода в аморфных углеродных частицах. Другое возможное объяснение природы ЭПР-сигнала такого типа можно найти в работах [148; 162], в которых авторы приписали симметричную одиночную линию с $g = 2,0030$ электронам проводимости, захваченным кислородными вакансиями.

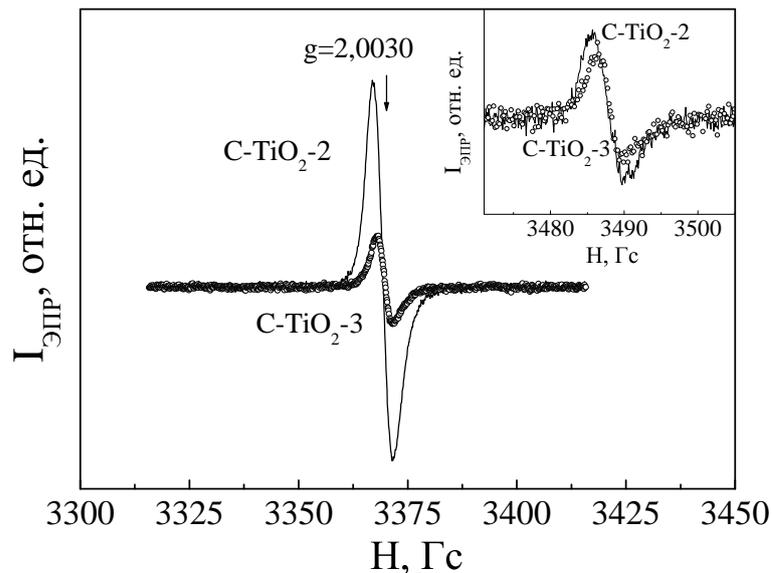
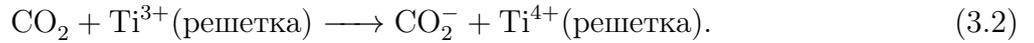


Рис. 3.2. Спектры ЭПР поверхностно-легированных образцов C-TiO₂-2 и C-TiO₂-3 при T = 5 К. На вставке приведены спектры тех же образцов при 300 К.

Следует отметить, что форма спектров ЭПР и основные их параметры не изменялись для данных образцов при разных температурах: 300 К и 5 К (рис. 3.2, вставка). Этот факт отражает пренебрежимо малую роль спин-решеточной релаксации в таких образцах.

Образцы с объемным легированием (С-ТiO₂-1) характеризуются сигналами ЭПР совершенно иной асимметричной формы (рис. 3.3). Для данных линий были определены следующие значения g -тензора: $g_1 = 2,0042 \pm 0,0005$, $g_2 = 2,0027 \pm 0,0005$, $g_3 = 1,9801 \pm 0,0005$. Этот сигнал может быть отнесен к радикалам CO₂⁻, которые ранее были обнаружены в MgO, NaHCO₂ и KHCO₂ [163; 164]. В образцах С-ТiO₂ указанный анион-радикал был, по всей видимости, обнаружен впервые. Сигнал ЭПР радикалов CO₂⁻ также детектировался и при комнатной температуре, но обладал меньшей интенсивностью (рис. 3.3, вставка). Мы предполагаем, что радикалы CO₂⁻ расположены в междоузлии кристаллической решетки ТiO₂. Принимая во внимание плечо сигнала ЭПР в магнитном поле в пределах $g = 2,0043 \div 2,0340$ (рис. 3.3) и отсутствие сигналов ЭПР от центров Тi³⁺, можно предложить следующие механизмы образования CO₂⁻ на стадии синтеза образцов С-ТiO₂-1:



g -факторы O⁻ радикалов в различных матрицах следующие: $g_1 = 2,020 \div 2,028$; $g_2 = 2,009 \div 2,019$; $g_3 = 2,002 \div 2,0073$ [142; 145; 165; 166]. Учитывая эти данные, мы предполагаем, что плечо линии ЭПР, упомянутое выше, может быть отнесено к сигналу ЭПР от O⁻-радикалов. Содержание парамагнитных центров в образцах С-ТiO₂-1 составило $N_1(\text{С-ТiO}_2\text{-1}) = 10^{15}$ спин/г.

При освещении каждого из образцов С-ТiO₂ галогеновой лампой (в диапазоне спектра 400–1000 нм) регистрировался рост интенсивности сигнала ЭПР. В качестве примера на рис. 3.4 показано влияние освещения образца С-ТiO₂-2 на его спектр ЭПР. Сразу после прекращения освещения наблюдалось некоторое снижение интенсивности детектируемого сигнала (рис. 3.4, линия 3). Такие вариации интенсивности сигнала ЭПР можно объяснить примесным поглощением света. В данный процесс вовлечены отрицательно или положительно заряженные оборванные связи углерода, энергетические уровни которых расположены внутри запрещенной зоны ТiO₂. При освещении оборванные связи переходят в электрически нейтральное парамагнитное состояние, поэтому концентрация парамагнитных центров возрастает. После выключения освещения концентрация парамагнитных центров уменьшается за счет захвата электронов и дырок парамагнитными центрами.

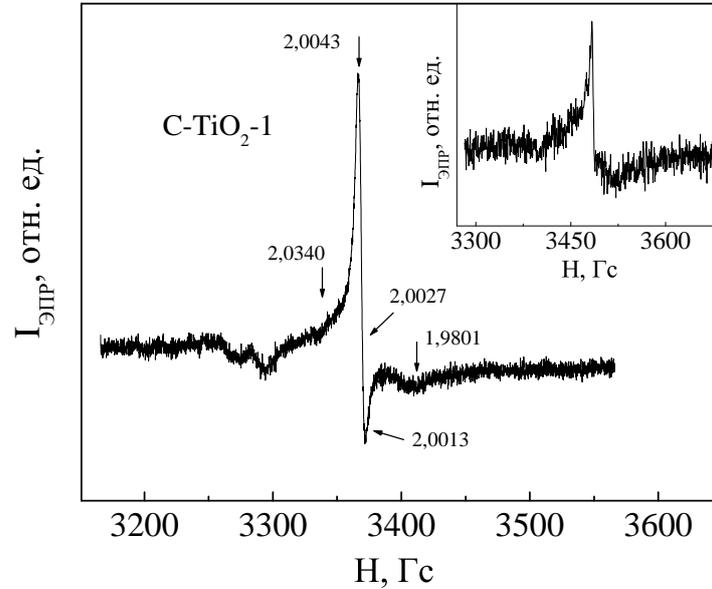


Рис. 3.3. Спектры ЭПР объемно-легированных образцов C-TiO₂-1 при T = 5 К. На вставке приведены спектры тех же образцов при 300 К.

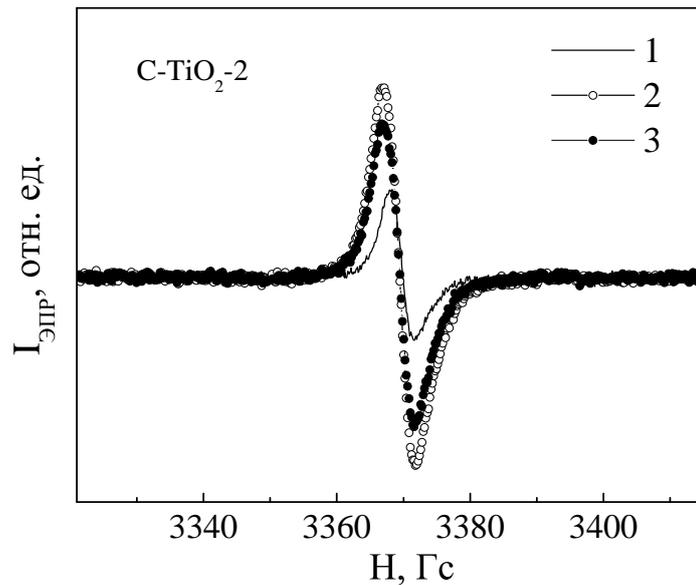


Рис. 3.4. Спектры ЭПР поверхностно-легированных образцов C-TiO₂-2 при T = 5 К: 1) до облучения светом в диапазоне 400–1000 нм, 2) во время облучения, 3) после облучения.

Для установления влияния обнаруженных парамагнитных центров на фотокаталитическую активность образцов нами были измерены кинетики фотокаталитического разложения толуола при облучении светом видимого диапазона спектра (лампа накаливания). Фотодegradация толуола определялась с помощью ИК-спектрометра Bruker IFS-66v/S (диапазон

40–12000 cm^{-1} , разрешение 0,5 cm^{-1}) путем измерения интенсивности линии поглощения C–H. Результаты измерений представлены на рис. 3.5.

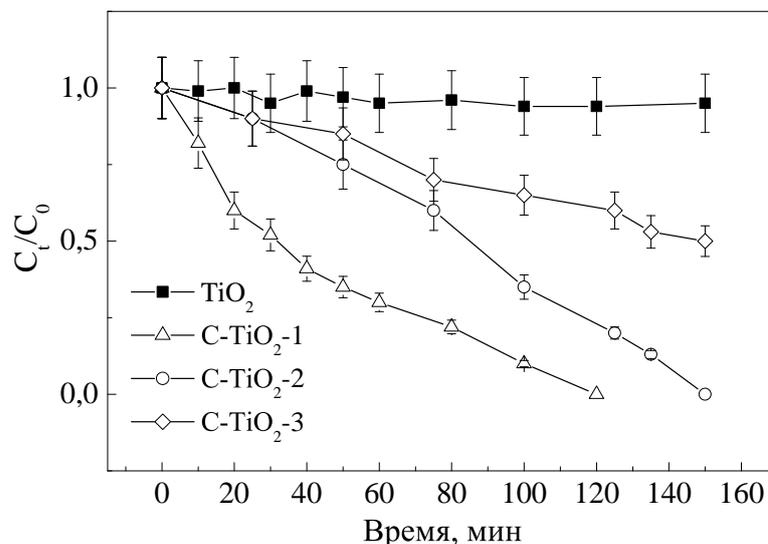


Рис. 3.5. Кинетики фотокатализа молекул толуола при освещении лампой накаливания в присутствии легированных углеродом и нелегированных образцов TiO_2 . C_0 и C_t — концентрации толуола в воздухе в моменты времени $t_0 = 0$ и t соответственно. $T = 300$ К.

Из рисунка видно, что концентрация толуола практически не изменяется со временем в случае нелегированного TiO_2 , что означает очень слабую фотокаталитическую активность данных образцов при освещении видимым светом. Напротив, образцы C- TiO_2 показывают конечное значение скорости фотокаталитического разложения толуола при тех же условиях. Это наблюдение прямо подтверждает, что описанные выше примесные парамагнитные дефекты ответственны за образование уровней энергии в запрещенной зоне диоксида титана. Отметим, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают образцы C- TiO_2 -1 (объемно-легированные, с наименьшей концентрацией углеродной примеси), что, вероятно, связано со снижением вероятности рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок на примесных центрах вследствие снижения концентрации последних. В результате указанные носители заряда чаще вступают в окислительно-восстановительные реакции на поверхности TiO_2 , что и проявляется в виде увеличения его фотокаталитической активности. Наименьшую скорость фотокатализа показали образцы C- TiO_2 -3 коммерческого производства, что указывает на важность выбора оптимальной методики синтеза легированного оксида титана.

Таким образом, мы можем сделать вывод о том, что образцы легированного углеродом TiO_2 содержат CO_2^- радикалы (образец C- TiO_2 -1), а также дефекты углерода (оборван-

ные связи) на поверхности наночастиц (C-TiO₂-2, C-TiO₂-3). Примесные энергетические уровни как междуузельных атомов углерода, так и поверхностных дефектов должны быть расположены в запрещенной зоне TiO₂, как уже было показано для оксида титана, легированного металлическими примесями Cu, Pd, Pt и Ag [142; 167]. Такие дополнительные уровни, создаваемые легирующей примесью, могут поглощать видимый свет, увеличивая фотокаталитическую активность TiO₂, легированного углеродом.

Отметим, что спектры ЭПР всех образцов C-TiO₂ не изменялись в течение нескольких месяцев (при измерении в темноте при комнатной температуре), что означает стабильность данных структур с течением времени.

3.2. Примесные дефекты в диоксиде титана, синтезированном золь-гель методом и легированном азотом

Согласно данным рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3М, $\lambda = 0,15406$ нм, линия Cu K _{α 1}), образцы, изучаемые в данном параграфе (см. табл. 2.3), полностью состоят из фазы анатаза. Морфология и кристаллическая структура изучалась с использованием ПЭМ. Было обнаружено, что при изменении количества легирующей примеси во время синтеза форма и размер наночастиц оставались неизменными. Все образцы состояли из кристаллов неправильной формы. Их размер варьировался в диапазоне 10–20 нм (рис. 3.6).

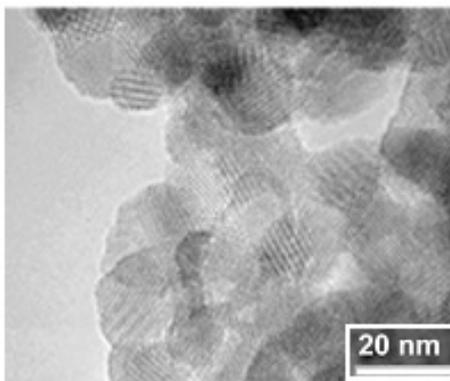


Рис. 3.6. Микрофотографии образца N-TiO₂-3.

Для исследования химического состава образцов N-TiO₂ применялся метод РФЭС. Соответствующие спектры фотоэлектронов Ti 2p, O 1s и N 1s представлены на рисунках 3.7 и 3.8. Спектр Ti 2p представлен одним состоянием. Для всех исследованных образцов энергии связи линии Ti 2p_{3/2} близки между собой и соответствуют зарядовому состоянию

титана в TiO_2 [19]. Спектры O 1s всех образцов представлены двумя состояниями с различной интенсивностью, из которых линия с меньшим значением энергии связи (I) может быть отнесена к решеточному кислороду в TiO_2 , а с большим (II) — поверхностным ОН-группам или хемосорбированному кислороду на поверхности [19]. Поскольку формы указанных выше спектров были схожи для всех образцов, ниже мы приводим спектры только для образца N-TiO₂-1 (рис. 3.7).

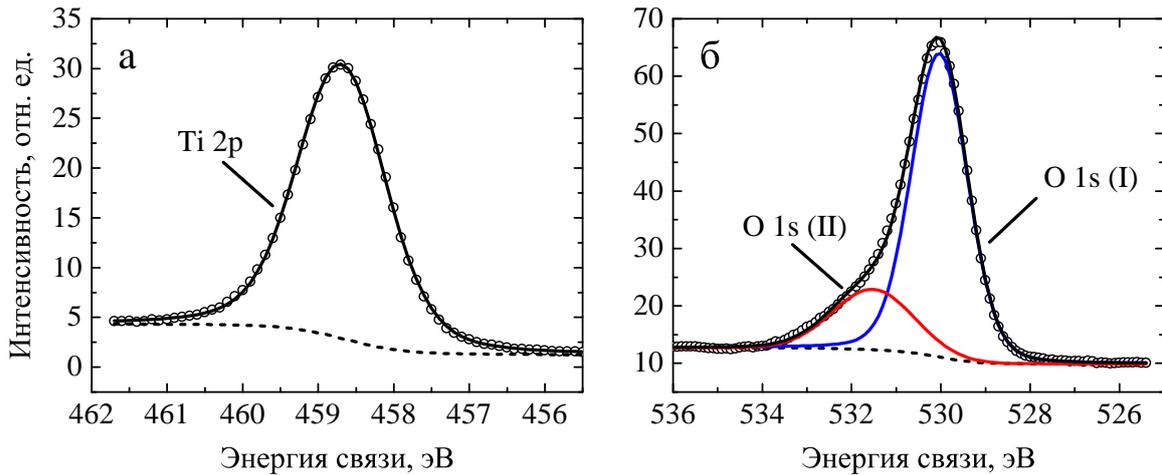


Рис. 3.7. Фотоэлектронные спектры Ti 2p (а) и O 1s (б) образцов N-TiO₂-1.

Спектр N 1s для образцов N-TiO₂-1 и N-TiO₂-2 представлен одним состоянием (I) (рис. 3.8-а). Энергия связи данного состояния (I), согласно литературным данным [19], является характерной для азота в междоузлиях TiO_2 . Однако в образцах N-TiO₂-3 азот был обнаружен в двух состояниях (I) и (II) (рис. 3.8-б). Состояние (II) может быть отнесено к азоту, замещающему атом кислорода в решетке TiO_2 [19; 168]. В табл. 3.1 приведены количественные данные по химическому составу образцов.

Для изучения парамагнитных дефектов в N-TiO₂ нами были проведены измерения методом ЭПР-спектроскопии. Было обнаружено, что форма резонансных линий ЭПР, соответствующих азотным дефектам, остается неизменной для всех легированных образцов, но их интенсивность возрастает с повышением концентрации азотной легирующей примеси. Сигналов ЭПР в случае нелегированного образца не наблюдалось, поэтому мы не будем его рассматривать.

Наиболее интенсивный спектр, полученный при 300 К, показан на рис. 3.9 вместе с его компьютерной симуляцией, рассчитанной при помощи набора функций «EasySpin» в MATLAB. Параметры спин-гамильтониана при моделировании были следующими: g -тензор

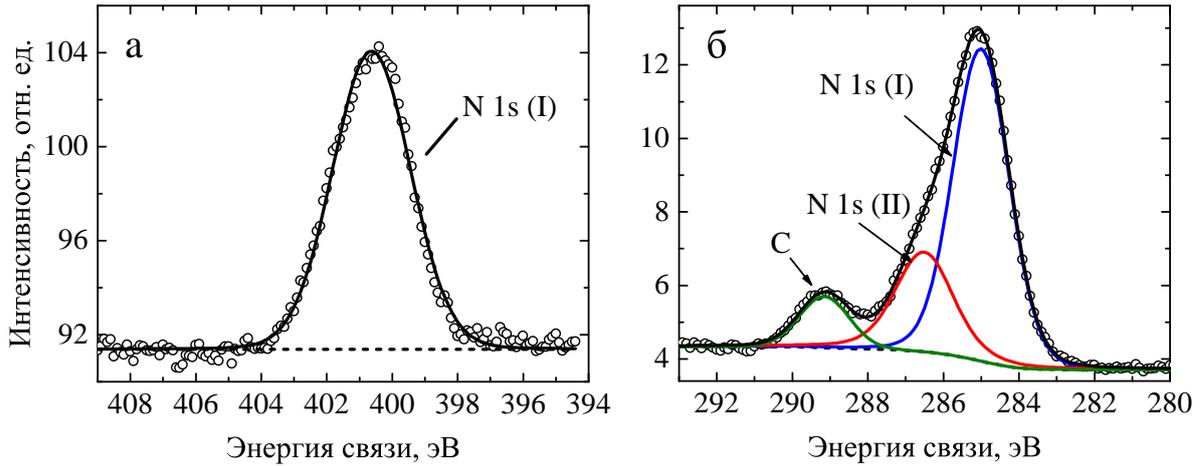


Рис. 3.8. Фотоэлектронные спектры N 1s образцов N-TiO₂-1 (а) и N-TiO₂-2 (б).

Таблица 3.1. Химический состав образцов N-TiO₂

Образец	Содержание, вес.%		
	Ti	O	N
N-TiO ₂ -1	27,2	57,7 (I)	0,2 (I)
		14,9 (II)	
N-TiO ₂ -2	29,0	56,7 (I)	0,4 (I)
		13,9 (II)	
N-TiO ₂ -3	27,8	55,9 (I)	0,7 (I)
		15,3 (II)	0,3 (II)

— $g_1 = 2,0042$, $g_2 = 2,0031$, $g_3 = 2,0022$; ширины линии ЭПР — $\Delta H_1 = 3,7$ Гс, $\Delta H_2 = 2$ Гс, $\Delta H_3 = 2,8$ Гс; константы сверхтонкого взаимодействия — $A_1 = 2,3$ Гс, $A_2 = 3,3$ Гс, $A_3 = 33,0$ Гс. Сигнал ЭПР с такими параметрами, согласно литературным данным [19; 168], можно отнести к парамагнитным центрам, соответствующим атомам азота с нескомпенсированным электронным спином, встроенным в матрицу оксида титана (спин ядра $I = 1$). Максимальная концентрация таких N[•] радикалов составила $6 \cdot 10^{18}$ спин/г (в образце N-TiO₂-3).

Несмотря на высокую интенсивность, описанный выше сигнал становился пренебрежимо мал на фоне более сильного сигнала, детектируемого во время низкотемпературных (77 К) экспериментов ЭПР (рис. 3.10). Компьютерное моделирование данного интенсивного сигнала было проведено с использованием следующих параметров: g -тензор —

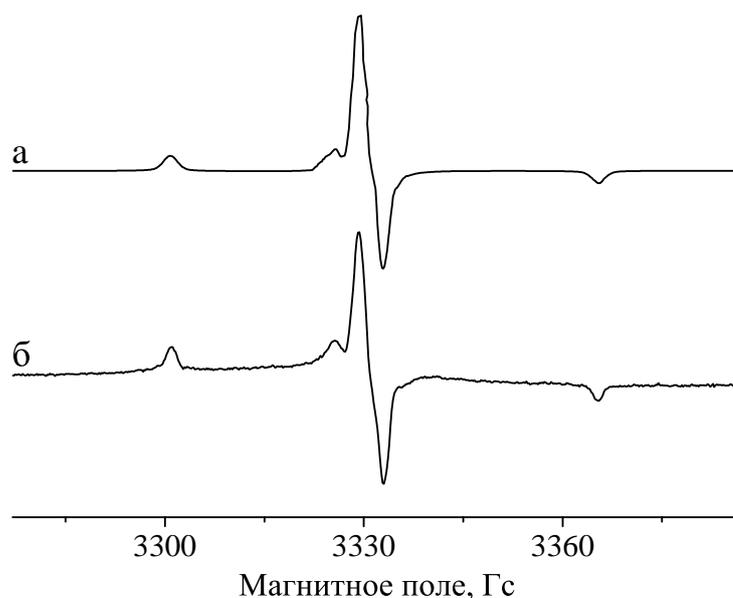


Рис. 3.9. Спектр ЭПР образца N-TiO₂-3 (б) и его компьютерное моделирование (а). $T = 300$ К.

$g_1 = 2,0002$, $g_2 = 1,99831$, $g_3 = 1,9280$; ширины линии ЭПР — $\Delta H_1 = 4,4$ Гс, $\Delta H_2 = 3,9$ Гс, $\Delta H_3 = 22,0$ Гс; константы СТВ — $A_1 = 0$ Гс, $A_2 = 33,5$ Гс, $A_3 = 4,0$ Гс. Сравнивая эти параметры с литературными источниками [142; 168], можно предположить, что наблюдаемый сигнал соответствует радикалам оксида азота NO[•], в которых неспаренный электрон локализуется на 2π -разрыхляющей орбитали.

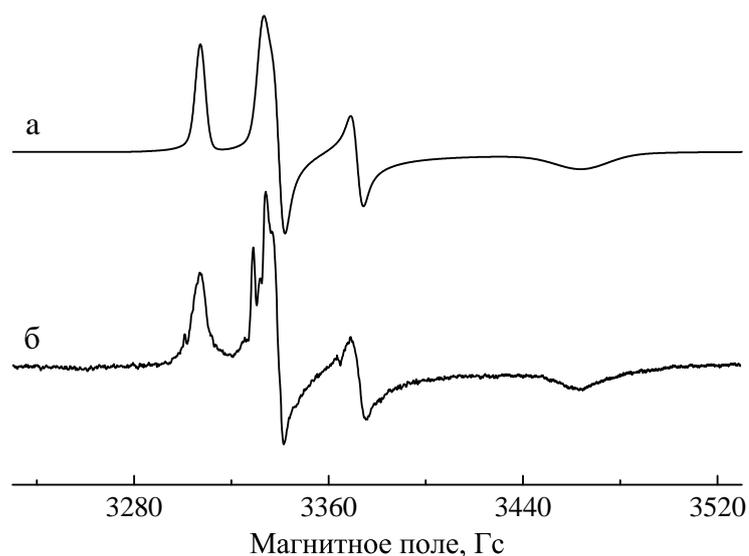


Рис. 3.10. Спектр ЭПР образца N-TiO₂-3 (б) и его компьютерное моделирование (а). $T = 77$ К.

Описанный выше эффект понижения температуры был полностью обратим. Причина, по которой NO^\bullet центры не были обнаружены при 300 К, обусловлена принципом неопределенности Гейзенберга: времена спин-решеточной релаксации T_1 NO^\bullet -радикалов очень короткие, что приводит к большой неопределенности в энергии и, как следствие, к сильному уширению линии ЭПР ($\Delta E \Delta t \sim \Delta H \Delta t \geq \hbar/2; \Delta t = T_1$). Понижая температуру, можно увеличить время T_1 , вследствие чего линия ЭПР сужается и становится различимой [140]. Интенсивность сигнала растет с понижением температуры в соответствии с законом Кюри [140].

Максимальная концентрация NO^\bullet радикалов составила $3 \cdot 10^{20}$ спин/г, что почти на два порядка выше, чем максимальная концентрация N^\bullet радикалов. Зависимости концентрации обоих типов радикалов от количества легирующей примеси приведены на рис. 3.11.

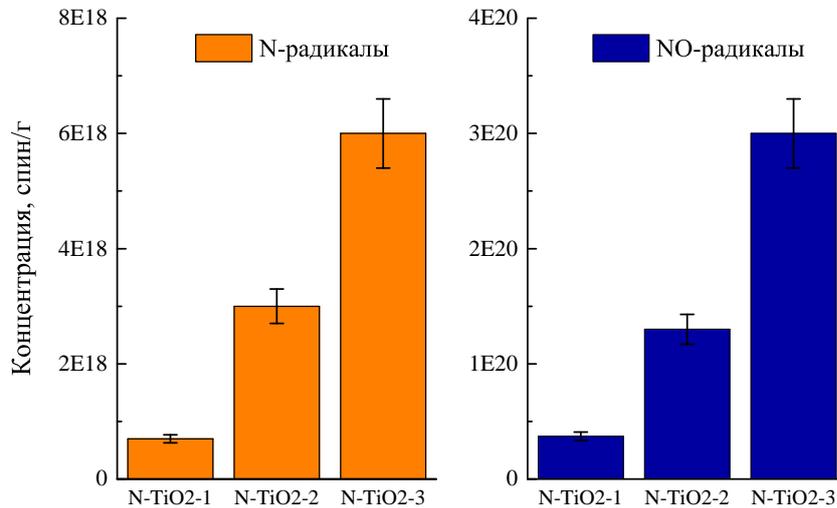


Рис. 3.11. Концентрации N^\bullet и NO^\bullet радикалов в образцах N-TiO_2 .

Освещение всех образцов лампой накаливания приводило к увеличению интенсивности сигнала ЭПР N^\bullet радикалов (рис. 3.12-а), в то время как интенсивность сигнала, связанного с NO^\bullet -центрами, несколько уменьшилась (рис. 3.12-б). Эффект освещения был полностью обратим (интенсивность сигнала становилась исходной за время порядка 10 минут), что свидетельствует о фотоиндуцированных процессах перезарядки в системе радикалов.

Для прямого детектирования фотоиндуцированных носителей заряда в образцах N-TiO_2 нами были проведены измерения их фотопроводимости методом спектроскопии импеданса. Для этого исследуемые порошки диоксида титана наносились на кварцевую подложку толщиной несколько микрон. С помощью вакуумного универсального поста ВУП-5

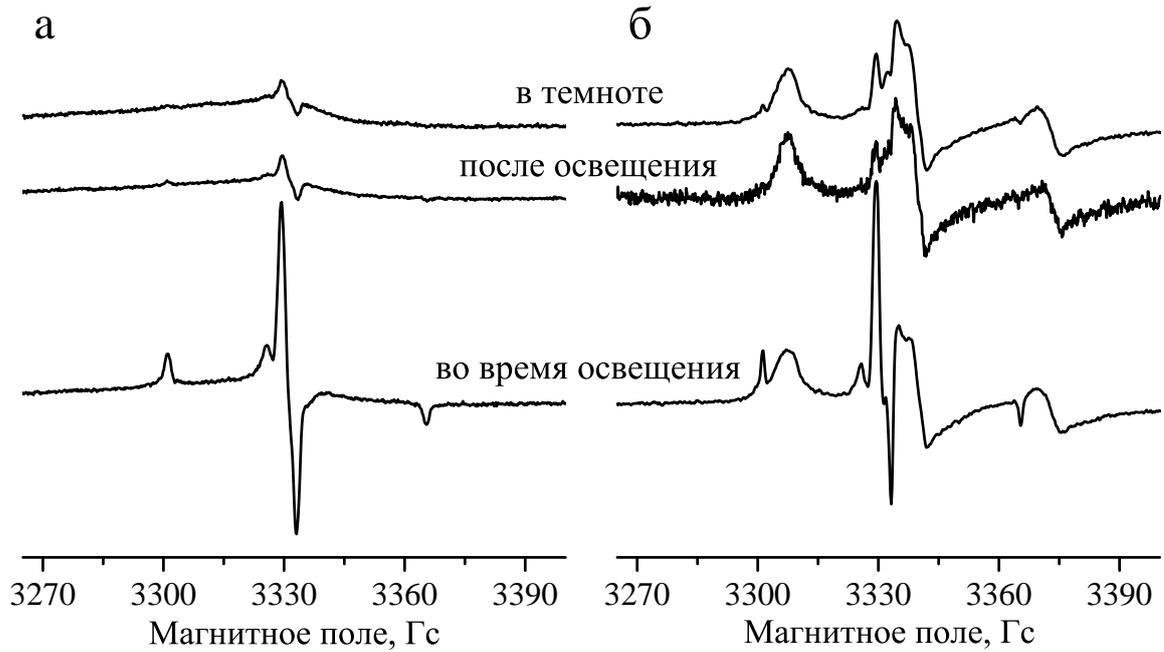


Рис. 3.12. Спектры ЭПР образца N-TiO₂-3 в темноте и при освещении, зарегистрированные при температурах 300 К (а) и 77 К (б).

на верхнюю поверхность пленок напылялись золотые контакты в планарной конфигурации. Для освещения образца, включенного в электрическую цепь, использовалась система, содержащая источник света (лампа накаливания), решеточный монохроматор и линзы. Фототок, возникающий в N-TiO₂ в результате поглощения света регистрировался импеданс-анализатором HP 4192 A (интервал частот 5–10 000 Гц).

Исследуемый образец помещался в азотный криостат, который позволял проводить измерения как при атмосферном давлении, так и при вакууме (10^{-4} Торр). Все измерения проводились с помощью программы, написанной в среде разработки LabView. Величина фотопроводимости (σ_{ph}) определялась как разность проводимостей образца при освещении (σ_{ill}) и темновой проводимости (σ_d), т.е. $\sigma_{ph} = \sigma_{ill} - \sigma_d$. При планарном расположении контактов предполагалось, что ток идет по всей толщине образца, т.к. расстояние между контактами значительно превышало толщину слоя TiO₂. Удельная проводимость при этом рассчитывалась по формуле $\sigma = l\Sigma/ad$, где Σ — полная проводимость образца, l — расстояние между контактами, a — длина контактов, d — толщина образца.

Полученные спектры фотопроводимости образцов представлены на рис. 3.13. Спектр нелегированного образца имеет типичный пик с максимумом в области $\sim 3,15$ эВ ($\lambda \approx 400$ нм), что соответствует ширине запрещенной зоны оксида титана. Однако видно, что

кривые, соответствующие образцам с примесью азота, демонстрируют плечо в диапазоне примерно 1,45–1,95 эВ (850–400 нм).

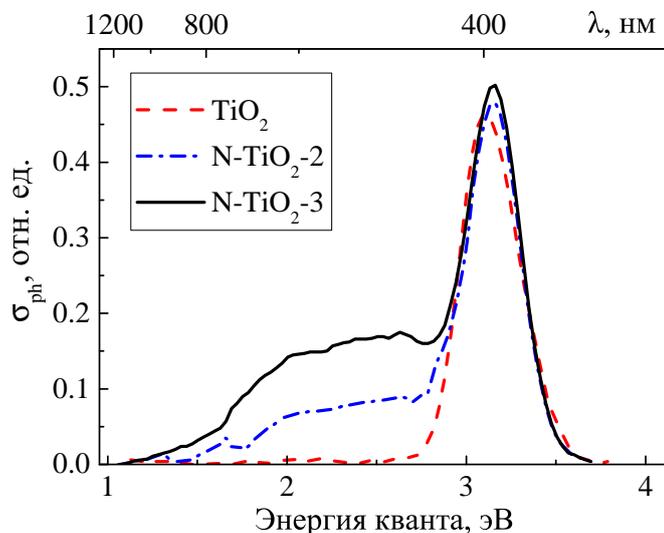


Рис. 3.13. Спектры фотопроводимости наночастиц исходного и легированного азотом TiO₂.

Появление плеча такого рода указывает на образование примесных азотных состояний внутри запрещенной зоны TiO₂. Таким образом, при облучении N-TiO₂ светом видимого диапазона происходит примесное поглощение. Электроны и дырки, фотовозбужденные с примесных уровней, вносят вклад в фототок, причем тем больший, чем выше содержание легирующей примеси (интенсивность указанного плеча при этом растет, см. рис. 3.13). Это можно объяснить увеличением числа энергетических уровней, соответствующих азотной примеси в запрещенной зоне N-TiO₂, что приводит к повышению концентрации носителей заряда. Таким образом, наличие примесных дефектов в N-TiO₂ приводит к появлению фотопроводимости при освещении светом видимого диапазона спектра вследствие процессов перезарядки дефектов.

Для того, чтобы установить влияние примесных дефектов не только на транспортные свойства образцов, но и на их фотокаталитическую активность (что важно с точки зрения практического применения диоксида титана), нами были получены кривые фотокаталитического разложения толуола при видимом свете лампы накаливания. Концентрация толуола рассчитывалась при помощи ИК-спектрометра Bruker IFS-66v/S (диапазон 40–12000 см⁻¹, разрешение 0,5 см⁻¹) путем измерения интенсивности линии поглощения C–H. Результаты измерений представлены на рис. 3.14.

Видно, что экспериментальная кривая для нелегированного TiO₂ имеет практически горизонтальную форму, что означает очень слабую фотокаталитическую активность этого

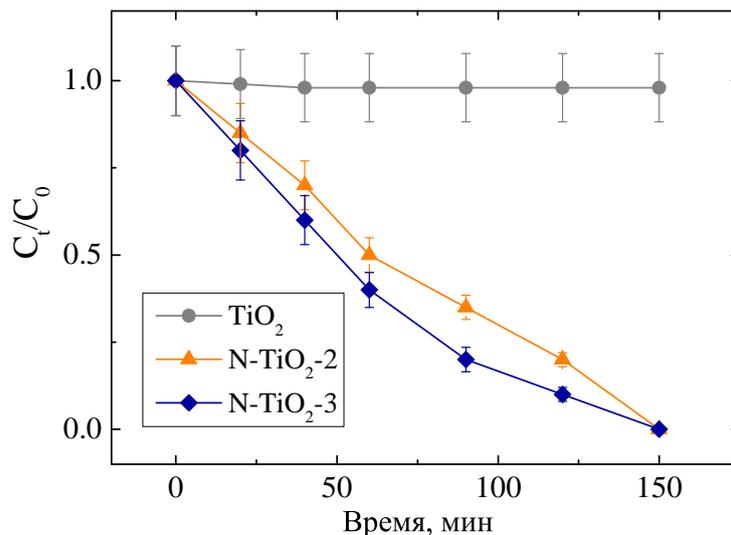


Рис. 3.14. Кинетики фотокатализа молекул толуола при освещении лампой накаливания в присутствии легированных и нелегированных образцов TiO_2 . C_0 и C_t — концентрации толуола в воздухе в момент времени $t_0 = 0$ и t соответственно. $T = 300$ К.

образца при видимом свете. Однако образцы N-TiO_2 показывают конечное значение времени полного разложения толуола (~ 3 часа) при тех же условиях, при этом фотокаталитическая активность возрастает с увеличением количества легирующей примеси. Это наблюдение, наряду с данными фотопроводимости, прямо подтверждает, что парамагнитные дефекты, обнаруженные в образцах, ответственны за образование уровней энергии в запрещенной зоне оксида титана. Мы также предполагаем, что вариации интенсивности сигнала ЭПР при освещении образцов (рис. 3.12) свидетельствуют о том, что азотные радикалы участвуют в фотокаталитических процессах в N-TiO_2 .

В заключение данного параграфа перечислим кратко основные результаты, полученные нами при исследовании легированного азотом диоксида титана (синтез методом золь-гель, анатаз, $0,2 \leq N \leq 1,0$ вес. %) методами РФЭС-спектроскопии, спектроскопии ЭПР, импеданс-спектроскопии и фотокатализа. В образцах N-TiO_2 были обнаружены N^\bullet и NO^\bullet радикалы (при $T = 300$ К и 77 К соответственно), были рассчитаны их концентрации. Путем компьютерного моделирования ЭПР-спектров были рассчитаны параметры спин-гамильтониана для обоих типов дефектов. В образцах N-TiO_2 было обнаружено увеличение скорости генерации носителей заряда при видимом свете. Данные образцы также обладали лучшей фотокаталитической активностью при видимом свете, по сравнению с нелегированным TiO_2 . Таким образом, нами впервые было показано наличие корреляции между фотопроводимостью, фотокаталитической активностью и концентрациями радикалов в N-TiO_2 .

Полученные результаты могут быть полезны в дальнейших исследованиях и фотокаталитических приложениях.

3.3. Парамагнитные центры в образцах легированного азотом диоксида титана, полученного методом пиролиза гидролизovaných аэрозолей

Перечень образцов N-TiO₂, изучаемых в настоящем параграфе, приведен в табл. 2.2 главы 2.

На рис. 3.15 представлены микрофотографии нелегированных образцов TiO₂-600 и TiO₂-1000, полученные при помощи растровой электронной микроскопии. Видно, что частицы TiO₂ имеют сферическую форму диаметром порядка микрона, т.е. являются микросферами. Также интересной особенностью данных образцов является их внутреннее строение, которое можно охарактеризовать как структуру типа «ядро-оболочка» — мелкокристаллическая оболочка толщиной порядка 100–200 нм, и более крупнозернистое плотное ядро (см. рис. 3.15 б). Такая структура, вероятно, была образована в процессе интенсивного гидролиза поверхностного слоя микрочастиц аэрозоля (вследствие быстрой диффузии TiCl₄ в капли H₂O) при проведении синтеза.

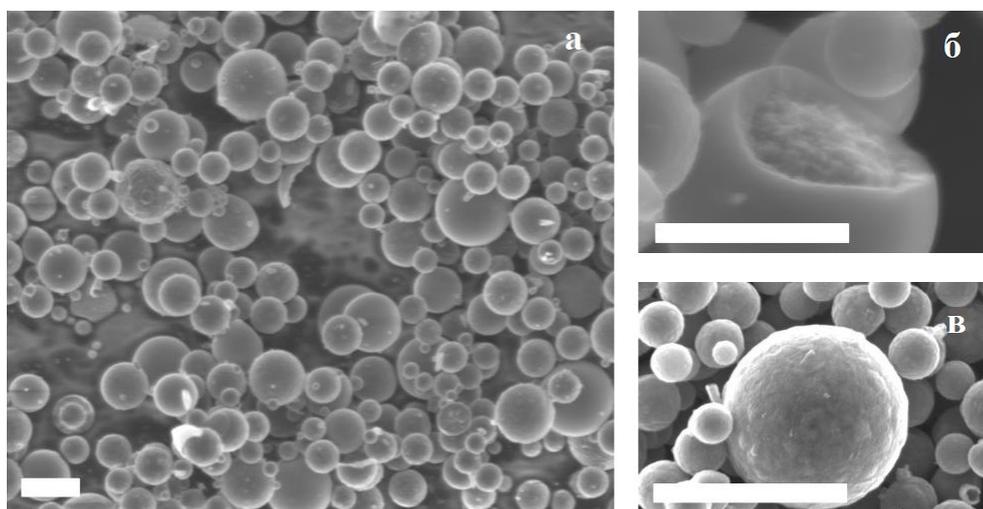


Рис. 3.15. Микрофотографии образцов TiO₂-600 (а, б) и TiO₂-1000 (в). Масштабная полоска соответствует 1 мкм.

На рис. 3.16 изображены микрофотографии легированных азотом образцов N-TiO₂-1-600 и N-TiO₂-5-800. Отметим, что с ростом концентрации прекурсора азота в исход-

ном гидролизующем растворе частицы получаются более рыхлыми, но в целом сохраняют сферическую форму и внутреннюю структуру «ядро-оболочка».

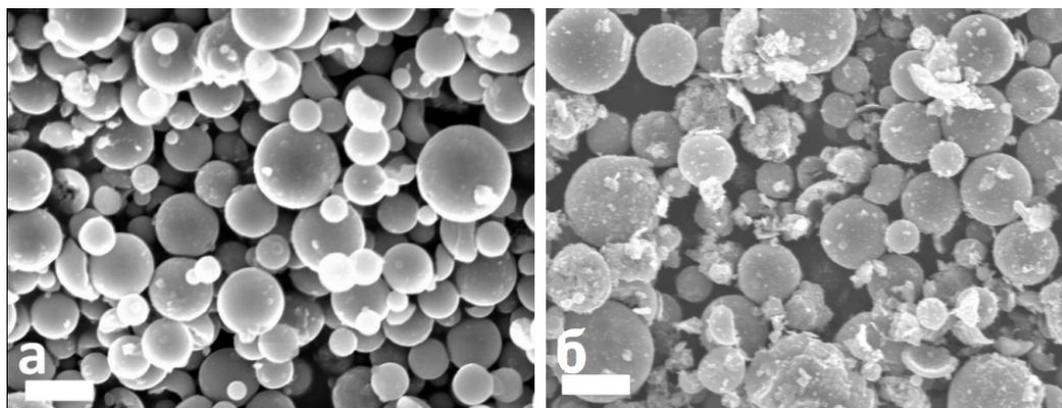


Рис. 3.16. Микрофотографии образцов N-TiO₂-1-600 (а) и N-TiO₂-5-800 (б). Масштабная полоска соответствует 1 мкм.

Фазовый состав исследуемых образцов был изучен методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с вращающимся медным анодом (линия CuK_α, 5–90° 2θ диапазон, шаг 0,02°)) и зависел как от концентрации прекурсора азота, так и от температуры отжига (см. табл. 3.2). Так, при малых температурах отжига и концентрациях прекурсора получившиеся микросферы более чем на 90 % состояли из анатаза, в то время как при росте данных параметров в структуре образцов начинал превалировать рутил.

Таблица 3.2. Содержание рутила (ат. %) в образцах, синтезированных методом пиролиза гидролизанных аэрозолей

Концентрация прекурсора азота, вес. %	Температура отжига		
	600 °C	800 °C	1000 °C
0	0	-	3
0.1	-	-	8
1	0	24	47
5	0	31	42
10	0	49	60

Влияние легирования азотом на оптические свойства и электронную структуру полученных образцов было исследовано с помощью спектроскопии диффузного отражения света. Спектры диффузного отражения образцов N-TiO₂, синтезированных при 1 % мочевины

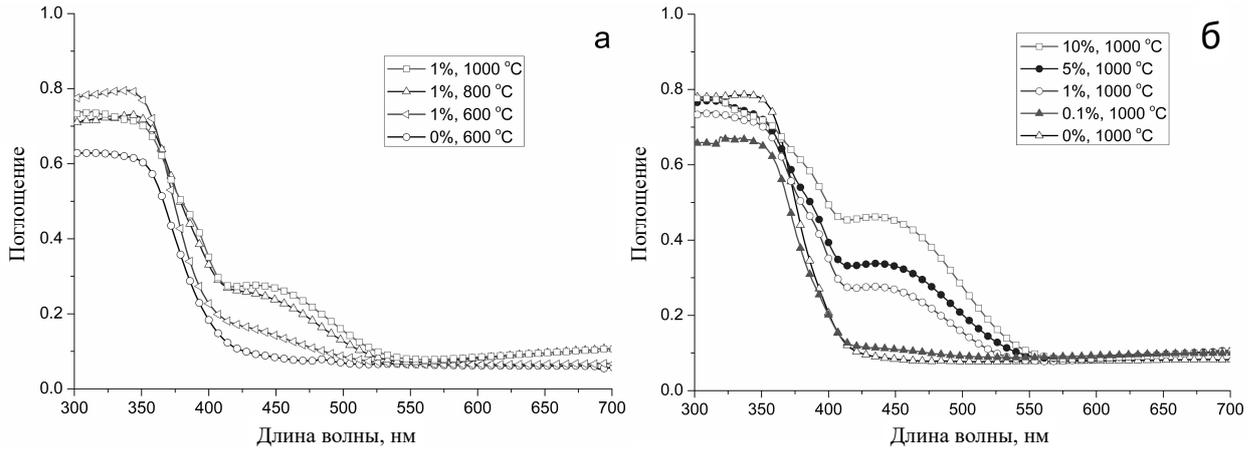


Рис. 3.17. Спектры диффузного отражения образцов N-TiO₂, синтезированных при различной температуре отжига и при 1 % концентрации мочевины (а), и образцов N-TiO₂, синтезированных при различном содержании мочевины и при температуре отжига 1000 °С (б) в сравнении со спектром нелегированного образца.

в исходном гидролизующем растворе при различной температуре отжига, показанные на рисунке 3.17-а, демонстрируют плечо поглощения в области 420–550 нм, отсутствующее в нелегированном диоксиде титана. Интенсивность поглощения света видимого диапазона увеличивается с увеличением температуры отжига при постоянной концентрации мочевины, а также с ростом концентрацией мочевины для постоянной температуры отжига (рис. 3.17-б).

Поглощение видимого излучения широкозонными полупроводниками, очевидно, связано с наличием дефектов в их кристаллической решетке, поглощающих свет. Основываясь на описанных выше результатах, мы пришли к выводу, что увеличение температуры отжига и / или концентрации мочевины в исходном гидролизующем растворе приводит к повышению концентрации фотоактивных дефектов в полученных материалах. Увеличение коэффициента поглощения видимого света легированным диоксидом титана должно приводить к улучшению его фотокаталитической активности при облучении светом данной области спектра (420–550 нм).

Для установления природы описанных выше фотоактивных дефектов и для изучения ассоциированных с ними фотоиндуцированных реакций нами были проведены измерения всех образцов методом электронного парамагнитного резонанса. На рис. 3.18 приведены спектры ЭПР образцов с различной концентрацией мочевины в исходном гидролизующем растворе, синтезированных при температуре отжига 1000 °С. Измерения проводились при $T = 300$ К.

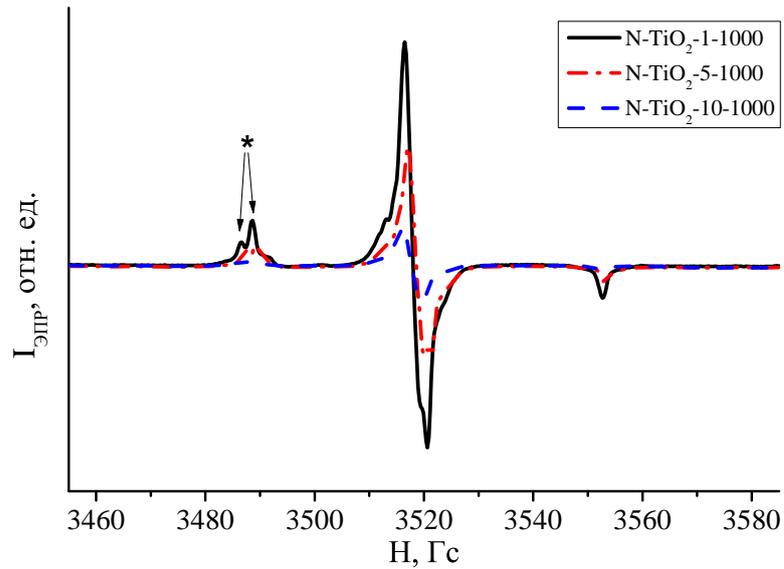


Рис. 3.18. Спектры ЭПР образцов N-TiO₂, полученных при различных концентрациях прекурсора азота (температура отжига 1000 °C). $T = 300$ К.

Путем компьютерного моделирования сигнала ЭПР (см. рис. 3.19) и сравнения полученных параметров спектра с литературными данными [82] было установлено, что наблюдаемый сигнал соответствует атомам азота с некомпенсированным электронным спином (спин ядра $I = 1$). Моделирование проводилось с использованием программного модуля «EasySpin» в MATLAB при следующих параметрах: g -тензор — $g_1 = 2,0068$, $g_2 = 2,005$, $g_3 = 2,004$; ширина линий ЭПР — $\Delta H_1 = 3,9$ Гс, $\Delta H_2 = 2$ Гс, $\Delta H_3 = 2,8$ Гс; константы СТВ — $A_1 = 2,3$ Гс, $A_2 = 3,1$ Гс и $A_3 = 32$ Гс. Дуплетная структура сигнала (рис. 3.18, *) связана, по-видимому, с различным положением азотного радикала в кристаллической решетке TiO₂, которое может быть как узловым (замещение кислорода, Ti-N[•]-Ti), так и междоузельным O-N[•]-Ti. Уточнение положения атома азота в данных образцах требует дальнейшего детального исследования.

Отметим, что концентрация N[•]-радикалов падает с ростом количества мочевины в исходном гидролизующем растворе при сохранении формы линии ЭПР неизменной (рис. 3.18). Данная зависимость не является очевидной. Объяснить ее можно, как мы предполагаем, особенностями метода синтеза исследуемых микросфер N-TiO₂. Так, повышенное количество прекурсора азота в процессе синтеза приводит к формированию азотных кластеров, которые не являются парамагнитными и не вносят вклад в сигнал ЭПР.

Не все типы парамагнитных центров могут быть обнаружены при комнатной температуре ввиду их различных времен релаксации. Поэтому образцы N-TiO₂ также были

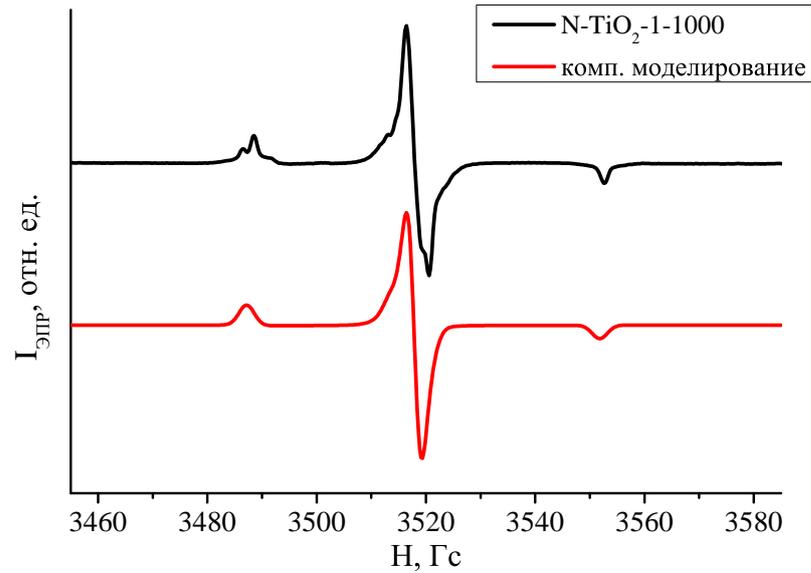


Рис. 3.19. Компьютерное моделирование сигнала ЭПР, соответствующего азотным радикалам, наблюдаемого при $T = 300$ К.

исследованы при низких температурах ($T = 110$ К). Полученные спектры ЭПР приведены на рис. 3.20.

Из рисунка видно, что наблюдаемые спектры являются суперпозицией двух резонансных линий ЭПР. Так, стрелкой отмечено положение линии, соответствующей N^\bullet -радикалам, которая была описана выше (см. рис. 3.18). Однако при низких температурах данная линия перекрывается намного более интенсивным сигналом, компьютерное моделирование которого представлено на рис. 3.21. При моделировании были установлены следующие параметры этого сигнала: g -тензор — $g_1 = 1,9765$, $g_2 = 1,9765$, $g_3 = 1,954$; ширины линий ЭПР — $\Delta H_1 = 15,5$ Гс, $\Delta H_2 = 15,5$ Гс, $\Delta H_3 = 22,0$ Гс. Согласно литературным источникам [142], данный сигнал может быть приписан Ti^{3+} /кислородная вакансия центрам.

Также из рис. 3.20 видно, что форма наблюдаемого интенсивного сигнала не меняется с изменением концентрации прекурсора азота в исходном гидролизующем растворе. Однако с ростом концентрации прекурсора уменьшается концентрация Ti^{3+} -центров. Мы предполагаем, что данный эффект вызван встраиванием атомов азота на место кислородной вакансии в процессе синтеза образцов.

Отметим, что при низкотемпературных экспериментах ЭПР не были обнаружены радикалы NO^\bullet , типичные для образцов N-TiO_2 , синтезированных золь-гель методом (описанных в предыдущем параграфе).

Температура отжига в процессе синтеза также влияет на концентрацию парамагнитных центров в образцах. На рис. 3.22 представлены спектры ЭПР образцов N-TiO_2 , синте-

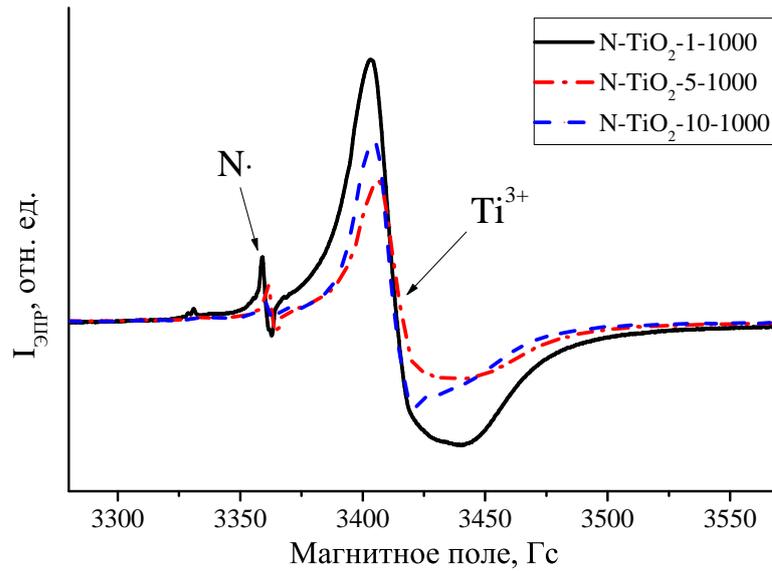


Рис. 3.20. Спектры ЭПР образцов, синтезированных при различной концентрации прекурсора азота, записанные при $T = 110$ К.

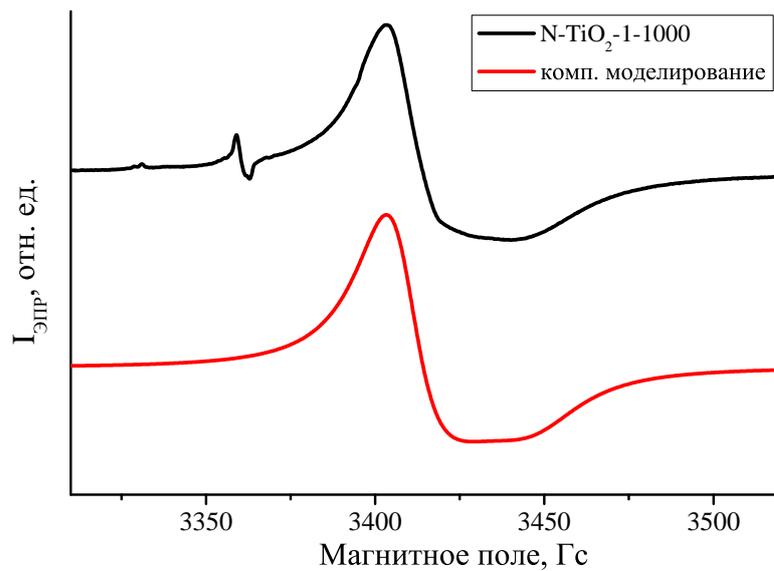


Рис. 3.21. Компьютерное моделирование сигнала ЭПР, соответствующего Ti^{3+} /кислородная вакансия центрам. $T = 110$ К.

зированных при температурах отжига 600, 800 и 1000 °С. Концентрация прекурсора азота при этом оставалась неизменной и составила 1 %.

Из рисунка видно, что с ростом температуры отжига концентрация азотных радикалов в образцах значительно возрастает. По-видимому, это связано с ускорением процессов диффузии атомов азота в решетке при повышении температуры вследствие увеличения их скорости.

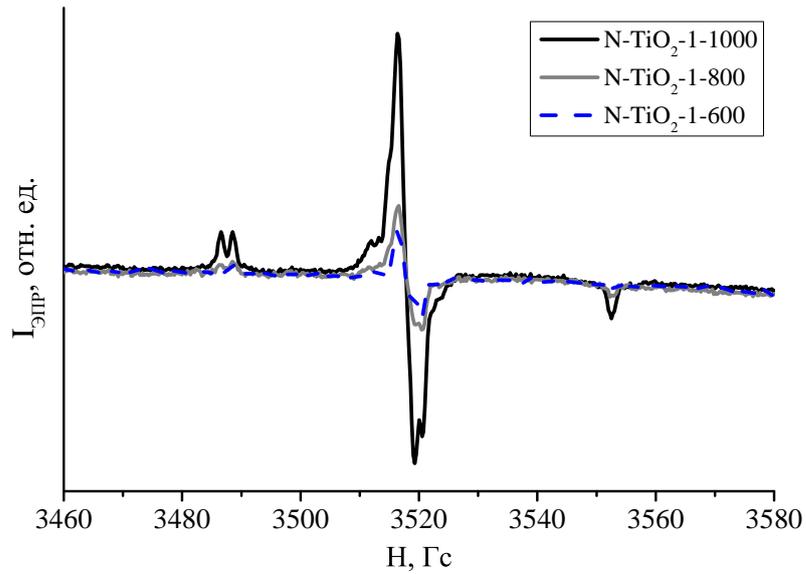


Рис. 3.22. Спектры ЭПР образцов N-TiO₂, полученных при различных температурах отжига (концентрация мочевины 1 %). $T = 300$ К.

В то же время концентрация Ti³⁺-центров практически не изменяется в образцах, полученных при высоких температурах отжига (>800 °C), и составляет примерно 10¹⁷ спин/г. Однако при понижении температуры отжига до 600 °C концентрация Ti³⁺-центров снижается практически на два порядка до ~ 10¹⁵ спин/г. Данный эффект, вероятно, вызван менее эффективным удалением атомов кислорода из решетки TiO₂ при пониженных температурах отжига.

Максимальная концентрация N-радикалов наблюдалась в образце, синтезированном при температуре 1000 °C и при концентрации прекурсора азота 1 % (см. рис. 3.23). С целью более детального исследования микросфер N-TiO₂ с низким содержанием примесного азота был проведен синтез образца при концентрации мочевины в исходном гидролизующем растворе 0,1 % (образец N-TiO₂-0,1-1000). Рассчитанная концентрация азотных радикалов в данном образце оказалась на 20 % ниже, чем в образце N-TiO₂-1-1000. По-видимому, это связано с крайне низким содержанием прекурсора азота в исходном растворе.

Значения концентраций парамагнитных центров N• и Ti³⁺ во всех образцах представлены на рисунках 3.23–3.24. Погрешность расчета концентраций определялась погрешностью измерения массы образцов (5 %) и погрешностью расчета площади под пиком линии поглощения, зависящей от интенсивности сигнала ЭПР, и составившей от 0 до 20 %.

С целью исследования фотоэлектронных свойств полученных образцов были проведены ЭПР-эксперименты с освещением. Для этого непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра осуществлялось освещение в следующих диапазонах длин волн: $\Delta\lambda_1 = 500\text{--}900$ нм

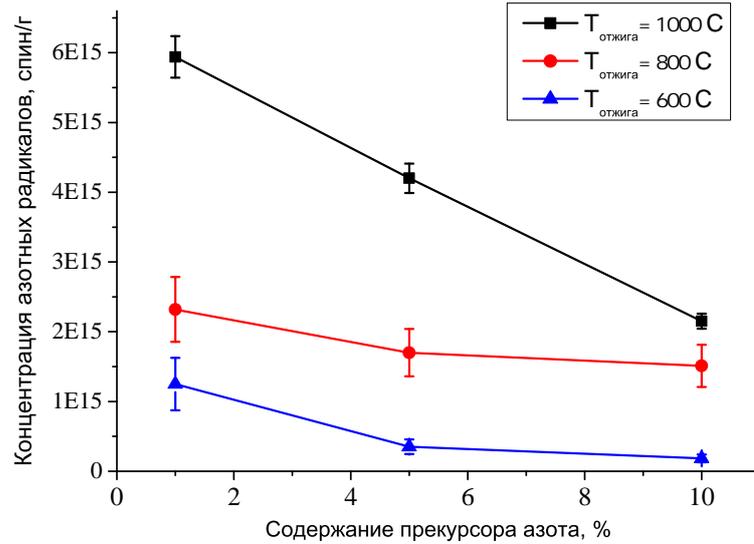


Рис. 3.23. Зависимость концентрации N^{\bullet} -радикалов в исследуемых образцах от параметров синтеза.

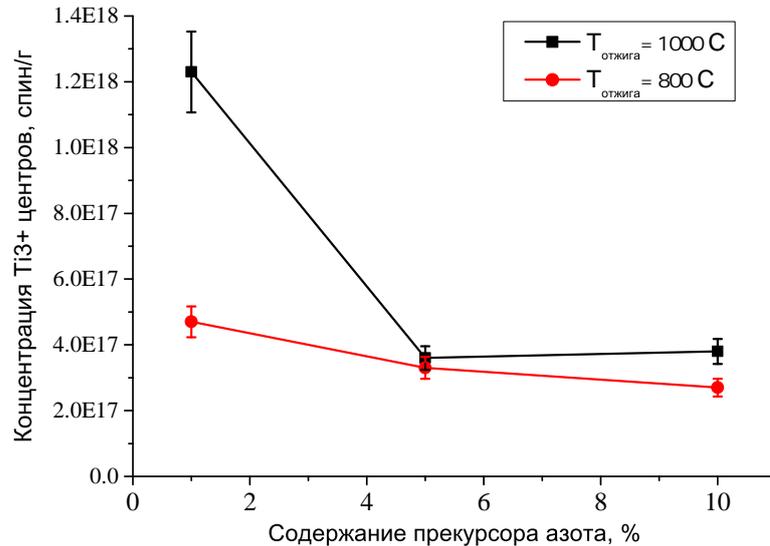


Рис. 3.24. Зависимость концентрации Ti^{3+} /кислородная вакансия центров в исследуемых образцах от параметров синтеза.

(2,48–1,38 эВ, «видимый свет») и $\Delta\lambda_2 = 245\text{--}900\text{ нм}$ (5,06–1,38 эВ, «УФ свет»). Детектирование сигнала ЭПР проводилось при комнатной температуре.

На рис. 3.25 представлены сравнительные спектры ЭПР образца N-TiO₂-1-1000, полученные при различных типах освещения. Видно, что интенсивность сигнала ЭПР значительно возрастает при освещении ультрафиолетовым светом (диапазон $\Delta\lambda_2$) по сравнению с темновым экспериментом. В то же время, реакция на излучение видимого диапазона $\Delta\lambda_1$ оказалась прямо противоположной — интенсивность сигнала ЭПР существенно снизилась.

Данный результат позволил нам сделать ряд важных выводов, которые будут рассмотрены далее.

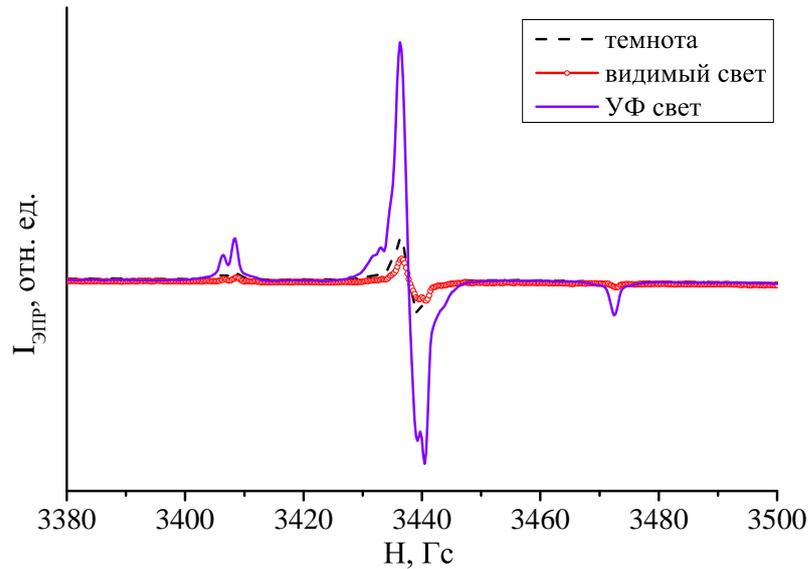


Рис. 3.25. Спектры ЭПР образца N-TiO₂-1-1000, полученные при различных типах освещения.

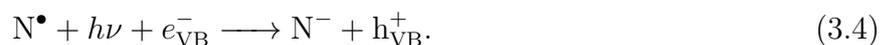
Для более детального исследования мы выбрали две группы образцов, обладающих наиболее интенсивными сигналами ЭПР (с целью уменьшения погрешности при расчете концентраций): синтезированных при концентрации прекурсора 1 % и отожженных при температуре 1000 °С, по три образца соответственно. Сводные результаты расчета концентраций N[•]-радикалов в данных образцах при различных типах освещения представлены на рис. 3.26 и 3.27.

Отмеченное поведение концентрации азотных радикалов при различных типах освещения можно объяснить электронными переходами в образцах, которые приводят к изменению заселенности примесных уровней азота. На рис. 3.28 показана возможная схема электронных переходов в исследуемых образцах. Рассмотрим ее подробнее.

При облучении образцов видимым светом лишь небольшая часть фотонов способна индуцировать перенос электрона с уровня N⁻ в зону проводимости с образованием парамагнитного радикала N[•]:



Наибольшее же число фотонов индуцирует электронные переходы из валентной зоны на уровень N[•], трансформируя парамагнитные центры в непарамагнитные:



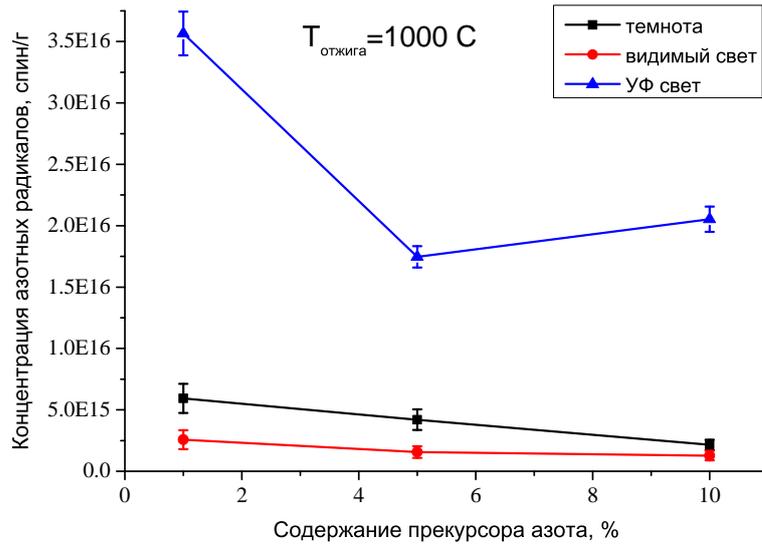


Рис. 3.26. Зависимости концентрации азотных радикалов в образцах от содержания прекурсора азота в исходном гидролизующем растворе при различных типах освещения.

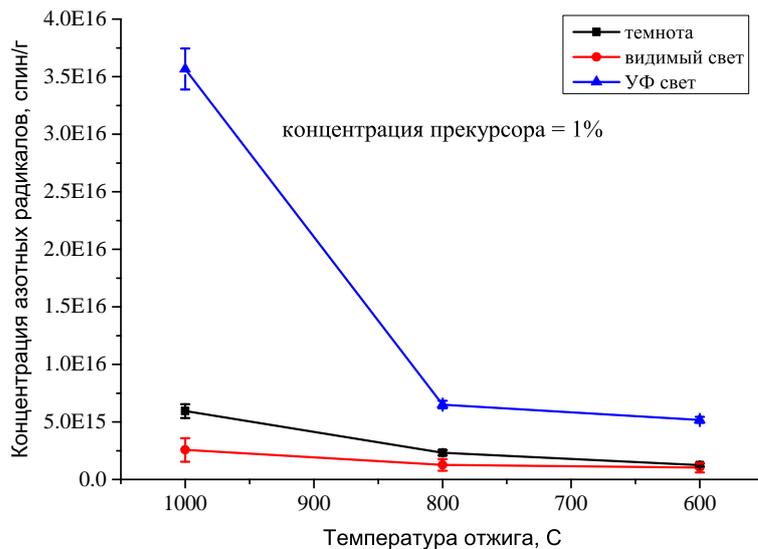


Рис. 3.27. Зависимости концентрации азотных радикалов в образцах от температуры отжига при различных типах освещения.

Последний процесс является доминирующим при облучении светом видимого диапазона и, следовательно, должен приводить к уменьшению количества парамагнитных N^{\bullet} -центров в образцах, что и наблюдалось экспериментально в виде снижения интенсивности соответствующего сигнала ЭПР.

Напротив, при облучении образцов ультрафиолетовым светом доминирующим является процесс электронного перехода с примесного уровня N^{-} в зону проводимости с одновременной генерацией парамагнитных центров N^{\bullet} . Наблюдаемое в эксперименте увеличение

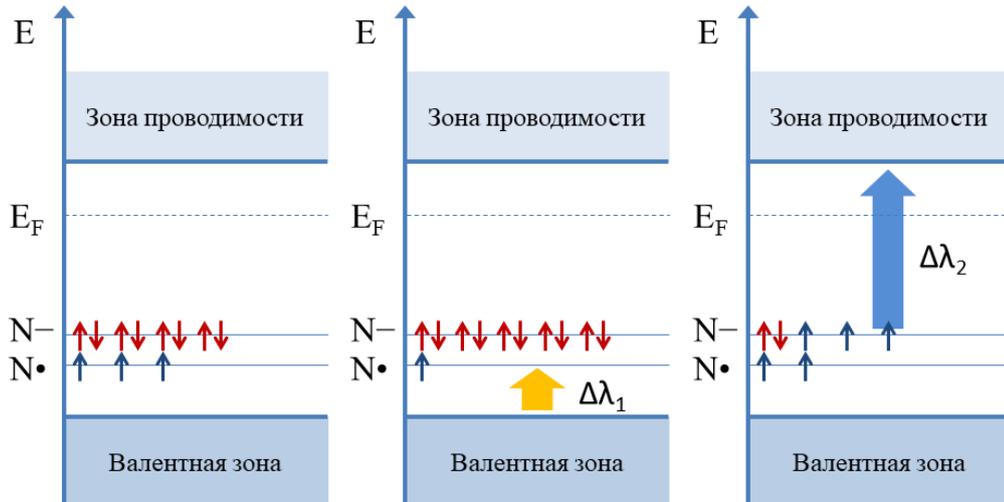


Рис. 3.28. Модель зонной диаграммы исследуемых образцов.

концентрации указанных центров полностью соответствует данному предположению. При данном виде облучения происходит также межзонное поглощение с образованием электрон-дырочной пары.

Ранее было показано, что концентрация азотных радикалов в данных образцах при видимом освещении мала по сравнению с концентрацией при освещении УФ светом. Это позволяет нам сделать следующий вывод: подавляющее большинство атомов азота в исследуемых образцах находятся в форме непарамагнитных N^- центров: $N_{N^-} \gg N_{N^\bullet}$.

Поскольку основной целью разработки усовершенствованного метода пиролиза аэрозолей являлось достижение эффективного фотокатализа при видимом свете, изучаемые в данной работе образцы $N-TiO_2$ также были исследованы на предмет фотокаталитической активности. Измерения проводились на основе модельной реакции разложения красителя кристаллического фиолетового в Институте неорганической химии, г. Москва.¹

Образцы $N-TiO_2$ демонстрируют фотокаталитическую активность под действием как ультрафиолетового, так и видимого излучения, зависящую от условий их синтеза, в частности, температуры отжига и концентрации прекурсора азота в исходном растворе (рис. 3.29). С увеличением температуры пиролиза скорость фотокатализа возрастает, что связано с ростом кристалличности образцов и, как следствие, со снижением темпов рекомбинации носителей заряда.

Фотокаталитическая активность легированных образцов при УФ свете снижается по мере увеличения концентрации мочевины в гидролизующем растворе. Данный эффект мож-

¹ Автор выражает благодарность А. Б. Тарасову (ФНМ МГУ) за помощь в получении данных

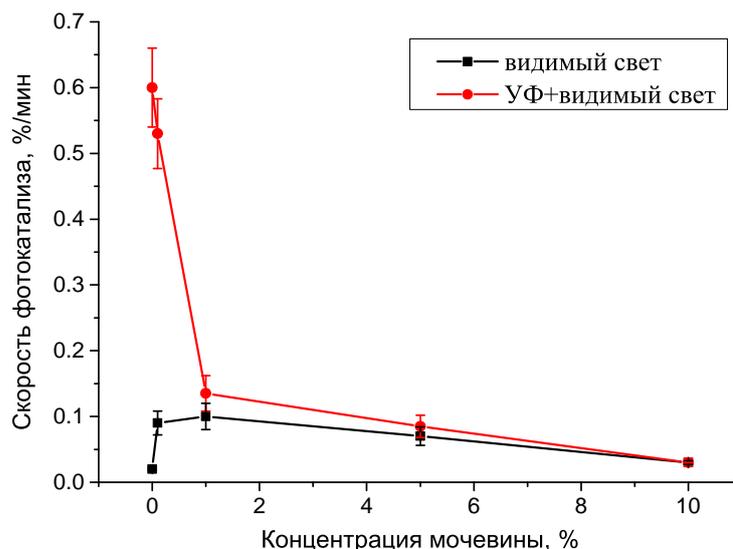


Рис. 3.29. Фотокаталитическая активность образцов N-TiO₂, синтезированных при температуре отжига 1000 °С, в разложении красителя кристаллического фиолетового.

но объяснить ростом числа центров рекомбинации с увеличением количества азота в образцах [81]. Под действием видимого излучения фотокатализ практически отсутствует у нелегированных образцов. В легированных образцах видимая фотокаталитическая активность демонстрирует сложную зависимость от концентрации прекурсора в исходном растворе, и является максимальной при его количестве в 1 % (см. рис. 3.29). Данная зависимость объясняется следующим образом. Появление видимого фотокатализа на легированных образцах, очевидно, связано с поглощением света азотными дефектами в их кристаллической структуре. В то же время повышение концентрации азотных включений в решетке TiO₂ ускоряет рекомбинацию носителей заряда, что и снижает фотокаталитическую активность образцов, синтезированных при повышенном содержании прекурсора азота.

3.4. Численное моделирование реакций примесных азотных центров при освещении

Для лучшего понимания фотоиндуцированных реакций, описанных в предыдущем параграфе, нами было выполнено численное моделирование кинетик генерации и исчезновения участвующих в них радикалов. Задачей работы было сопоставление результатов вычислений с полученными данными ЭПР-спектроскопии. При моделировании кинетик трансформации радикалов в N-TiO₂ под действием освещения нами учитывались следующие реакции:

1) реакция фотовозбуждения электронов и обратная реакция:



2) реакция взаимодействия электронов с адсорбированным кислородом с образованием активных O_2^- радикалов:



3) захват электронов протонами диссоциированной на поверхности воды с образованием атомарного водорода:



4) реакция образования молекулярного водорода:



5) реакция переноса электронов от атомарного водорода к N^\bullet радикалам:



6) реакция взаимодействия протонов с O_2^- радикалами:



На основании данных реакций была составлена следующая система кинетических уравнений:

$$\frac{dC_{N^\bullet}}{dt} = IS_{phN^-} (N_N - C_{N^-}) - k_{eN^\bullet} C_{N^\bullet} n - k_{H^\bullet N^\bullet} C_{H^\bullet} C_{N^\bullet}, \quad (3.12)$$

$$\frac{dC_{H^\bullet}}{dt} = k_{eH^+} C_{H^+} n - k_{H^\bullet H^\bullet} C_{H^\bullet}^2 - k_{H^\bullet N^\bullet} C_{H^\bullet} C_{N^\bullet}, \quad (3.13)$$

$$\frac{dC_{O_2^-}}{dt} = k_{eO_2} C_{O_2} n - k_{H^+ O_2^-} C_{H^+} C_{O_2^-}, \quad (3.14)$$

$$\frac{dn}{dt} = IS_{phN^-} (N_N - C_{N^\bullet}) - k_{eN^\bullet} C_{N^\bullet} n - k_{eH^+} C_{H^+} n - k_{eO_2} C_{O_2} n. \quad (3.15)$$

В уравнениях 3.12–3.15 введены следующие обозначения: C_{N^\bullet} — концентрация N^\bullet радикалов, N_N — полная концентрация N-комплексов, n , C_{H^\bullet} , C_{H^+} , C_{O_2} , $C_{O_2^-}$ — концентрации электронов, атомарного водорода, протонов, адсорбированного кислорода и O_2^- радикалов

соответственно, I — поток фотонов с энергией, достаточной для фотовозбуждения электронов, S_{phN^-} — сечение реакции 3.5, k_{eN^\bullet} , $k_{H^\bullet N^\bullet}$, k_{eH^+} , $k_{H^\bullet H^\bullet}$, k_{eO_2} , $k_{H^+O_2^-}$ — константы скорости реакций 3.5, 3.10, 3.8, 3.9, 3.7 и 3.11 соответственно.

Сечение реакции 3.5 было оценено по формуле:

$$S_{phN^-} = \pi R_N^2, \quad (3.16)$$

где $R_N = 0,071$ нм — радиус атомарного азота.

При составлении уравнения 3.12 предполагалось, что диоксид титана освещается монохроматическим светом. При освещении видимым светом величина интенсивности I , сечение реакции S_{phN^-} может рассматриваться как усредненное по спектру источника света.

Константы скоростей остальных реакций были оценены в предположении, что данные реакции являются диффузионно-контролируемыми, так как протекают между высокоактивными частицами. В этом случае:

$$k_{eN^\bullet} = 4\pi D_e R_N, \quad (3.17)$$

$$k_{H^\bullet N^\bullet} = 4\pi D_{H^\bullet} R_N, \quad (3.18)$$

$$k_{eH^+} = 4\pi D_e R_{H_3O^+}, \quad (3.19)$$

$$k_{H^\bullet H^\bullet} = 8\pi D_{H^\bullet} R_{H^\bullet}, \quad (3.20)$$

$$k_{eO_2} = 4\pi D_e R_{O_2}, \quad (3.21)$$

$$k_{H^+O_2^-} = 4\pi D_{H^+} R_{O_2}, \quad (3.22)$$

где D_e , D_{H^\bullet} , D_{H^+} — коэффициенты диффузии электронов, атомарного водорода и протонов соответственно, $R_{H_3O^+} = 0,115$ нм [169], $R_{H^\bullet} = 0,053$ нм, $R_{O_2} = 0,172$ нм [170] — радиусы иона гидроксония, атома водорода и молекулы кислорода соответственно.

Коэффициент диффузии электронов при комнатной температуре был рассчитан из подвижности электронов μ_e , используя соотношение Эйнштейна:

$$D_e = \frac{k_B T}{e} \mu_e, \quad (3.23)$$

где e — элементарный заряд, k_B — постоянная Больцмана. При расчётах использовалась подвижность электронов $5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, что дает $D_e = 0,13 \text{ см}^2/\text{с}$ [169].

Коэффициент диффузии атомарного водорода был оценен из коэффициента диффузии OH^\bullet радикалов в предположении, что коэффициенты диффузии нейтральных частиц отличаются в корень квадратный раз из отношения масс OH^\bullet радикала и атома водорода.

Коэффициент диффузии гидроксил-радикалов был взят равным 10^{-7} см²/с, что на полтора порядка меньше величины, полученной для коллоидного раствора нанокристаллического TiO₂ [171]. Как указано в работе [171], коэффициент диффузии нейтральных частиц на поверхности кристаллитов TiO₂ на 1–2 порядка меньше, чем в коллоидном растворе. С учетом вышеизложенного была получена оценка $D_{H^\bullet} = 4,1 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Коэффициент диффузии протонов был оценен из данных по протонной проводимости пористого диоксида титана [172] для относительной влажности воздуха 50 % в предположении, что при измерении протонной проводимости в работе [172] концентрация протонов составляла 0,1 монослоя. Учитывая, что удельная поверхность диоксида титана в [172] составляла около 17 м²/г, а пористость — 0,6, для оценки коэффициента диффузии протонов было использовано соотношение, основанное на соотношении Эйнштейна:

$$D_{H^+} = \frac{\pi R_{SH_3O^+}^2 k_B T \sigma_{H^+}}{e^2 C_{SH_3O^+} S_V \rho (1 - p)}, \quad (3.24)$$

где $T = 300$ К — температура, $\sigma_{H^+} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹м⁻¹ — протонная проводимость, $C_{SH_3O^+} = 0,1$ монослоя — поверхностная концентрация протонов, $S_V = 17$ м²/г — удельная поверхность, $\rho = 3,66$ г/см³ — плотность, $p = 0,6$ — пористость.

При приведенных значениях величин оценка коэффициента диффузии протонов дает $D_{H^+} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Временные зависимости концентрации O₂⁻-радикалов, атомарного водорода и N[•] радикалов были рассчитаны для включения освещения в момент $t = 0$, т.е. для начальных условий $n(0) = 0$, $C_{H^\bullet}(0) = 0$, $C_{O_2^-}(0) = 0$. При этом начальная концентрация N[•] радикалов считалась отличной от 0, так как сигнал от таких радикалов наблюдался при отсутствии освещения: $C_{N^\bullet}(0) = C_{N^\bullet eq} \neq 0$.

Система уравнений 3.12–3.15 была решена численно для интенсивности освещения 10, 20 и 40 мВт/см² при энергии фотона 2,8 эВ (~443 нм). Концентрации N центров считались одинаковыми и рассчитывались для содержания азота 0,2, 0,4 и 1 вес. % в предположении, что весь азот, содержащийся в диоксиде титана, входит в состав данных центров. Результаты численных расчетов представлены на рис. 3.30 и 3.31

Видно, что концентрация O₂⁻ радикалов увеличивается до максимума за время в несколько сотен микросекунд и остается почти постоянной до десятых долей секунды. Заметные изменения концентрации N[•] радикалов наблюдаются через несколько миллисекунд после включения освещения. Концентрация атомарного водорода достигает максимального значения за несколько миллисекунд и затем медленно спадает.

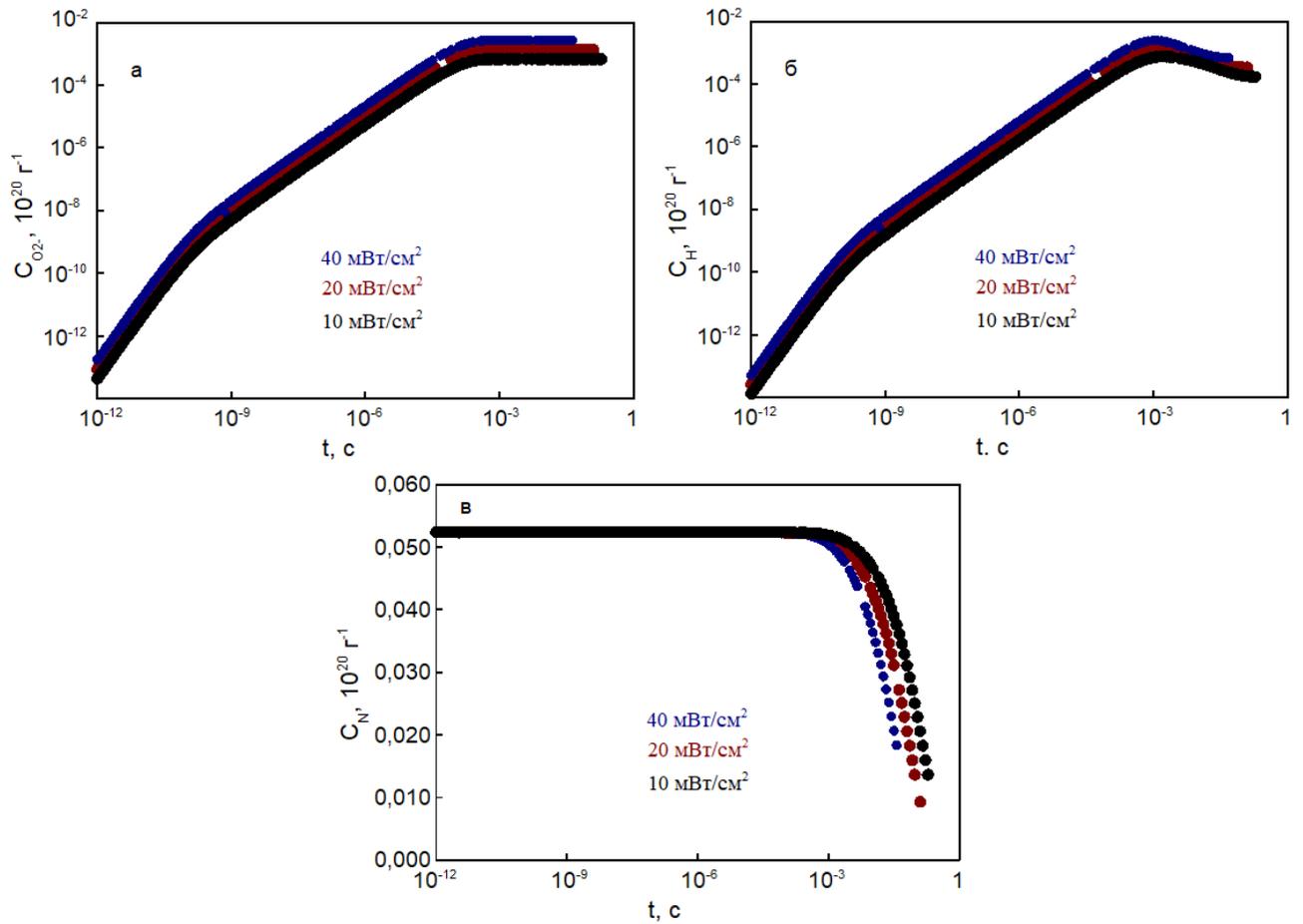


Рис. 3.30. Временные зависимости концентраций O_2^- (а), H^\bullet (б) и N^\bullet (в) радикалов, рассчитанные для содержания азота 0,2 вес. % и интенсивностей освещения 10, 20 и 40 мВт. $h\nu = 2,8$ эВ.

При выбранных параметрах концентрация N^\bullet радикалов медленно уменьшается до времен 0,2 с. Необходимо отметить, что в представленной модели механизм перезарядки азотных комплексов не заложен, поэтому на очень больших временах концентрация N^\bullet начнет нарастать, приближаясь к полной концентрации N-центров.

При увеличении интенсивности освещения скорости роста и концентрации O_2^- радикалов и атомарного водорода увеличиваются. При увеличении содержания азота концентрация O_2^- радикалов и атомарного водорода увеличиваются, а времена выхода этих концентраций на максимальное или стационарное значение уменьшаются.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать следующий вывод. Полученные временные зависимости концентрации N^\bullet радикалов в целом согласуются с наблюдаемым снижением соответствующего сигнала ЭПР при освещении видимым светом (см. рис. 3.25). Отметим, что величина относительного снижения концентрации данных центров также соответствует зарегистрированному в эксперименте (рисунки 3.26 и 3.27).

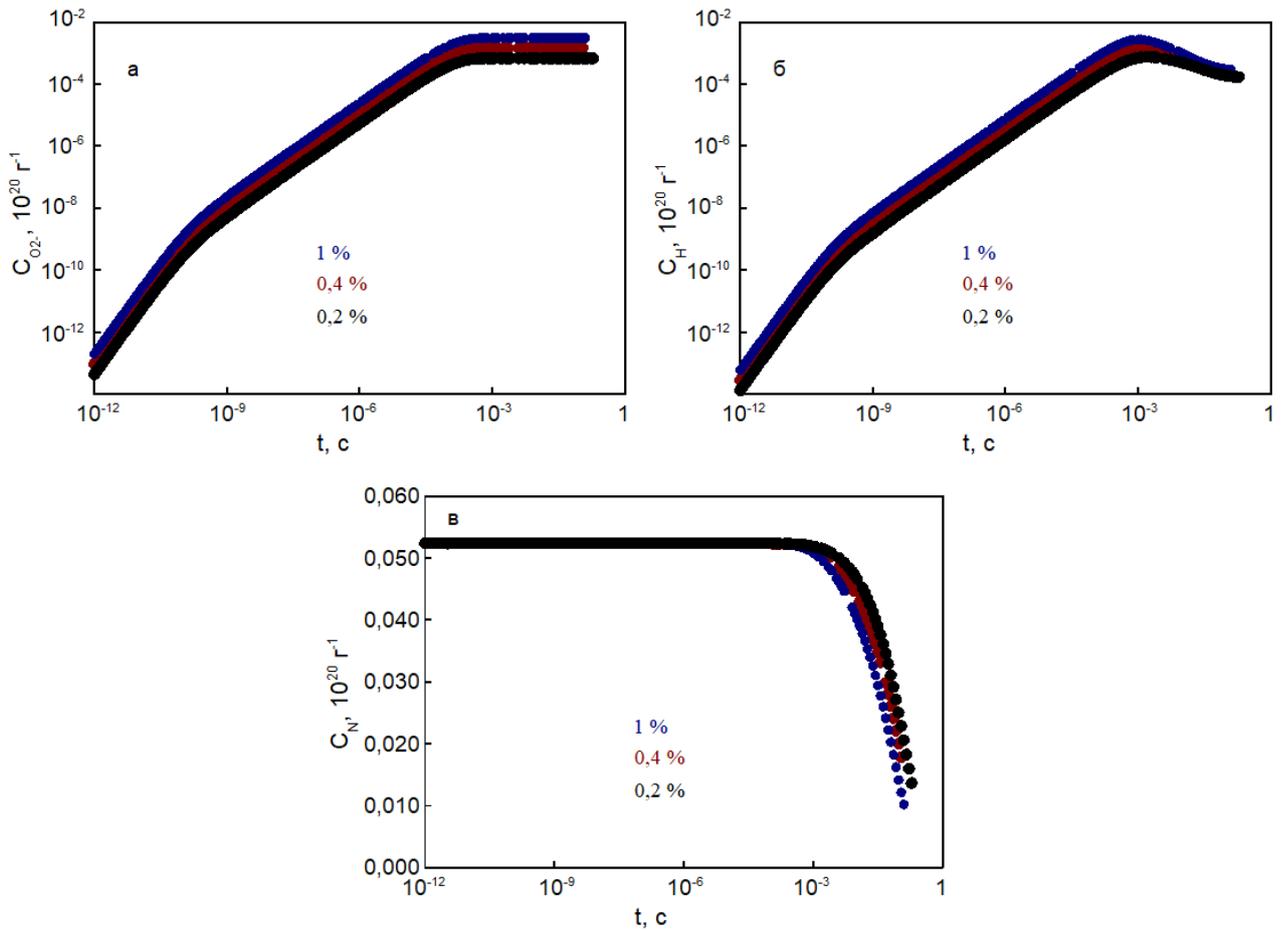


Рис. 3.31. Временные зависимости концентраций O_2^- (а), H^\bullet (б) и N^\bullet (в) радикалов, рассчитанные для содержания азота 0,2, 0,4 и 1 вес. % и интенсивности освещения 20 мВт. $h\nu = 2,8$ эВ.

При этом предсказываемое расчетами уменьшение концентрации N^\bullet радикалов не наблюдается в случае образцов, полученных методом золь-гель (рис. 3.12-а). Данное противоречие, по-видимому, связано с несовершенством выбранной модели расчета, которая не учитывает возможную перезарядку центров, а также взаимодействие с NO^\bullet радикалами. Также недостатком используемой модели является невозможность прогнозирования концентраций на более длительных временах (>1 с), на которых расчет сталкивается с серьезными математическими сложностями.

3.5. Исследование временной стабильности оптических свойств образцов

В ходе изучения образцов N-TiO₂, синтезированных методом пиролиза гидролизованых аэрозолей, нами было замечено, что интенсивность сигнала ЭПР, соответствующего

азотным радикалам, снижается с течением времени. Таким образом, возникла задача исследования процессов деградации данных образцов с целью выяснения влияния их на фотокатализ. Для этого нами была синтезирована новая партия структур N-TiO₂, обладающих наилучшей фотокаталитической активностью (см. табл. 3.3).

Таблица 3.3. Образцы N-TiO₂ для исследования процессов деградации.

Название образца	Концентрация прекурсора азота, %	Температура отжига, °C
TON1-S	1	1000
TON1	1	1000
TON05	0,5	1000
TON1-T	1	1000

Образец TON1-S был синтезирован за 2 года до начала данных исследований, в то время как остальные образцы были получены непосредственно перед ними. Образцы TON1 и TON05 различались только концентрацией прекурсора азота в исходном гидролизующем растворе. Образец TON1-T хранился при температуре 80 °C для ускорения процессов диффузии азотной примеси с целью установления их роли в процессе старения. Прочие параметры синтеза и условия хранения образцов являлись идентичными.

Поскольку наблюдаемый спектр ЭПР легированного азотом диоксида титана является составным за счет перекрытия линии N[•] с низкоинтенсивной линией O₂⁻ [142], для наблюдения за концентрацией азотных радикалов мы использовали правый пик соответствующего спектра (рис. 3.32). При этом предполагалось, что интенсивность данного пика, измеренная от уровня «нуля», находится в прямой пропорциональности с общей концентрацией N[•] в каждом конкретном образце: $I_{\text{пик}} = \alpha N_{\text{N}^{\bullet}}$, где α — неизвестный постоянный коэффициент. Указанное предположение согласуется с экспериментальными данными.

ЭПР-спектры образца TON1-S показывают стойкое снижение интенсивности сигнала, соответствующего азотным радикалам, со временем (рис. 3.33). Экспоненциальная аппроксимация данной временной зависимости дает значение коэффициента экстинкции $R_0(20\text{ °C}) = -0,008\text{ сут}^{-1}$. Восьмикратное снижение интенсивности данного сигнала, на первый взгляд, можно приписать снижению общего количества азота в образцах, что означало бы уменьшение их фотокаталитической активности. Однако измерения методом спектроскопии диффузного отражения не показали существенного снижения концентрации азота

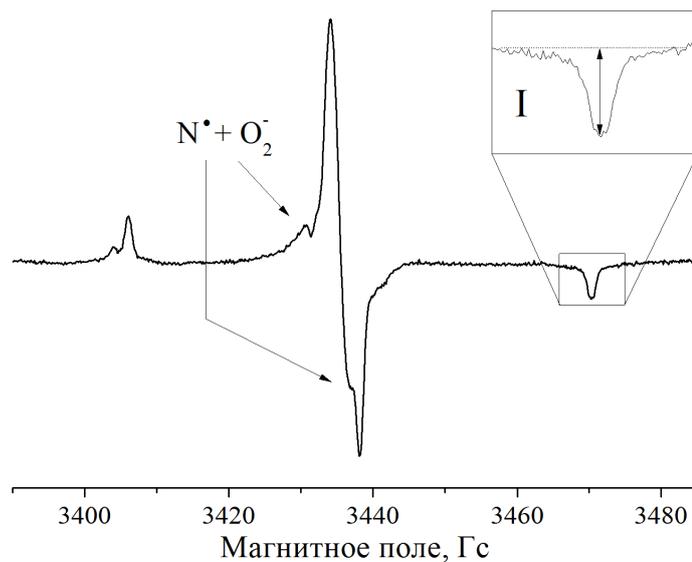


Рис. 3.32. Спектр ЭПР образца TON1-S. На вставке показан способ определения относительной интенсивности линии от азотных центров.

в исследуемых структурах, что означает отсутствие диффузии атомов азота *из* них. Следовательно, снижение концентрации парамагнитного азота в образцах, выявленное методом ЭПР-спектроскопии, происходит вследствие внутренних процессов превращения парамагнитных азотных центров в непарамагнитные.

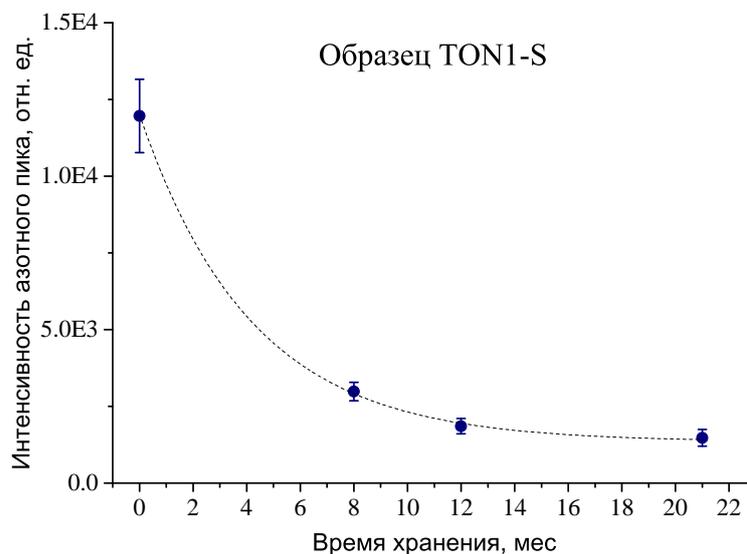


Рис. 3.33. Зависимость интенсивности N-пика в спектрах ЭПР образца TON1-S от времени хранения.

Спектры ЭПР образцов TON1 и TON05, находившихся при комнатной температуре в течение 35 дней, не показали значительного снижения концентрации парамагнитного азота в них по сравнению с днем синтеза (рис. 3.34). Высокие значения первых точек данных зависимостей и небольшие отклонения от среднего значения обусловлены влиянием комнатного освещения в процессах помещения образцов в специальную ампулу для ЭПР-измерений и установки ампулы в резонатор ЭПР-спектрометра. Это подтверждается исследованиями, проведенными при освещении образцов галогеновой лампой в процессе эксперимента — концентрация парамагнитного азота при этом практически не изменилась (красные точки на рис. 3.34). Спектры диффузного отражения, как и ожидалось, также не показали никаких изменений в общей концентрации азота в данных образцах (рис. 3.35).

Иная ситуация наблюдалась в случае образца TON1-T, хранившегося в условиях повышенной температуры (80 °C). Интенсивность азотного пика в спектрах ЭПР данного образца, показанная черными квадратами на рис. 3.36, имеет ясную тенденцию к снижению в течение 35 суток эксперимента. Однако первая точка данной зависимости является завышенной вследствие изначальной засветки образцов в процессе их приготовления и транспортировки. Как и в предыдущем случае, это подтверждают эксперименты ЭПР при освещении: красный кружок на графике отмечает соответствующую интенсивность азотного пика, которая практически не возросла относительно первого «темнового» измерения. Поэтому, поскольку образцы TON1-T и TON1 являются идентичными и синтезированы в одной партии,

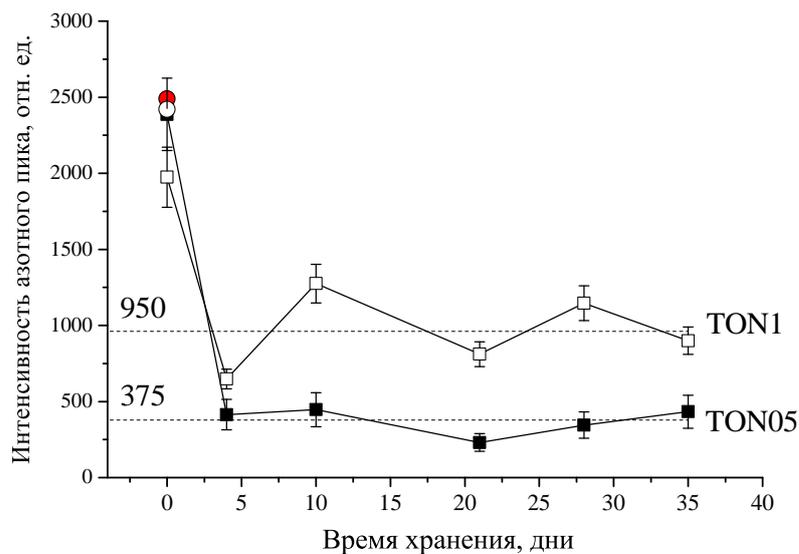


Рис. 3.34. Зависимость интенсивности N-пика в спектрах ЭПР образцов TON1 и TON05 от времени хранения. Красные точки — измерения при освещении.

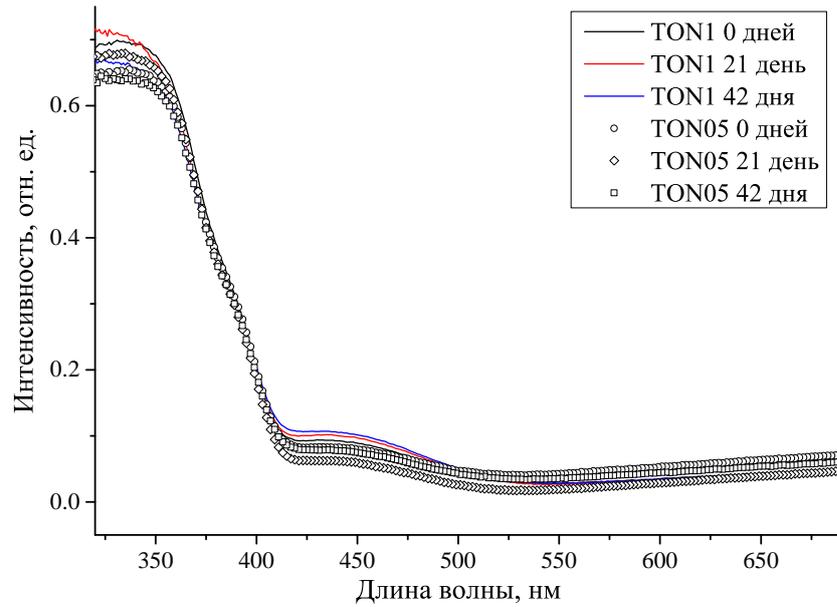


Рис. 3.35. Спектры диффузного отражения образцов TON1 и TON05 при различных временах хранения.

для лучшей аппроксимации зависимости (см. рис. 3.36) в качестве первой точки нами было выбрано среднее значение интенсивности азотного пика спектров ЭПР образца TON1 (за все дни измерений, кроме первого), нормированное на массу. В данном случае концентрация парамагнитного азота в образце TON1-Т демонстрирует почти пятикратное снижение в течение 35 суток (коэффициент экстинкции при экспоненциальной аппроксимации равен $R_0(80\text{ }^\circ\text{C}) = -0,1\text{ сут}^{-1}$).

Отметим при этом, что как и в случае остальных образцов, спектры диффузного отражения образца TON1-Т не изменялись в течение всего периода эксперимента, что дополнительно свидетельствует об отсутствии диффузии атомов азота из кристаллической решетки TiO_2 (рис. 3.37).

Из рисунков 3.33 и 3.36 видно, что коэффициент экстинкции значительно возрастает с ростом температуры хранения. Поэтому мы предположили, что процессы «старения» (трансформации парамагнитного атома азота в непарамагнитный) в образцах N-TiO₂ имеют определенную энергию активации E_a . На основании уравнения Аррениуса ($D = D_0 e^{E_a/RT}$, где D — коэффициент диффузии, R — универсальная газовая постоянная, T — температура хранения образца) нами была рассчитана данная энергия. Расчет проводился в предположении, что коэффициент диффузии D пропорционален коэффициенту экстинкции, а значения

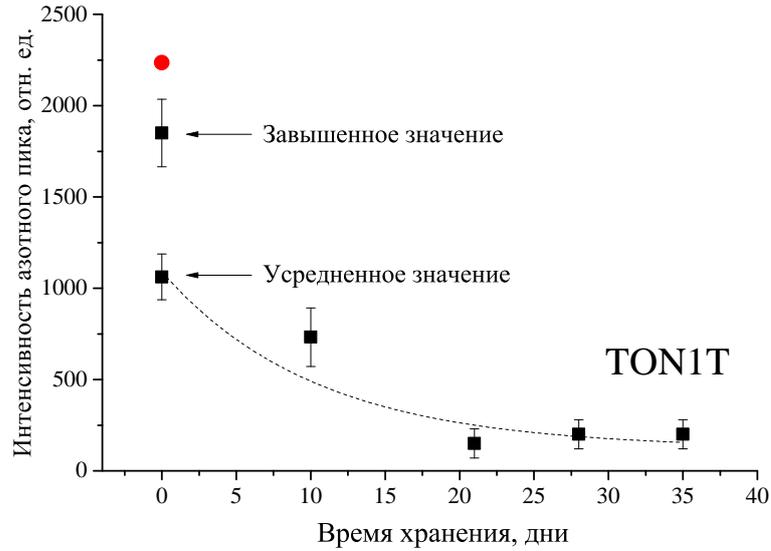


Рис. 3.36. Зависимость интенсивности N-пика в спектрах ЭПР образца TON1-T от времени хранения. Круглая точка — измерение при освещении.

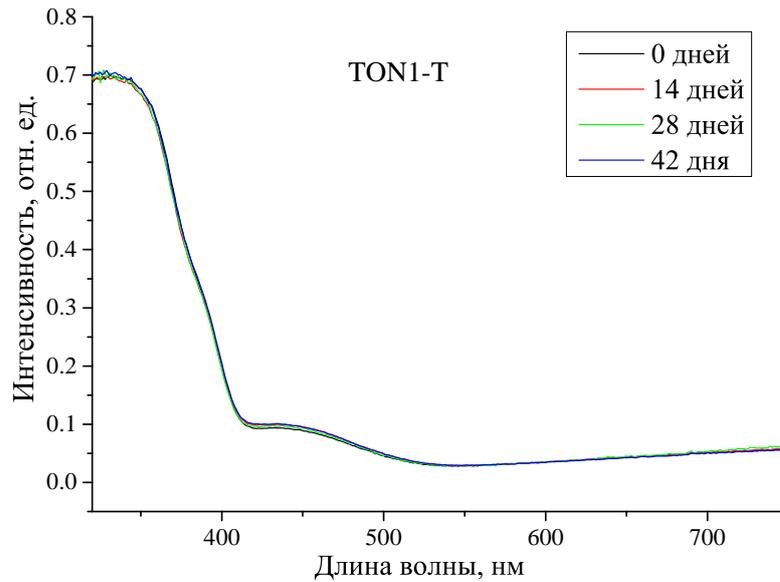


Рис. 3.37. Спектры диффузного отражения образца TON1-T при различных временах хранения.

D_0 для образцов TON1-S и TON1-T равны. При этом получаем:

$$\frac{D_{\text{TON1-S}}}{D_{\text{TON1-T}}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{TON1-S}}} - \frac{1}{T_{\text{TON1-T}}} \right)}. \quad (3.25)$$

Или

$$E_a = \frac{T_{\text{TON1-S}} T_{\text{TON1-T}}}{T_{\text{TON1-T}} - T_{\text{TON1-S}}} R \ln \left(\frac{D_{\text{TON1-S}}}{D_{\text{TON1-T}}} \right), \quad (3.26)$$

что после подстановки всех значений и деления на число Авогадро дает величину энергии активации $E_a = 0,45 \pm 0,24$ эВ. Очевидно, что наибольший вклад в погрешность расчи-

танной величины дает погрешность коэффициента аппроксимации временной зависимости для образца ТОН1-Т (рис. 3.36), составляющая практически 50 %.

Для объяснения эффекта снижения концентрации парамагнитного азота в образцах мы предлагаем три возможных реакции:



Реакция 3.27 соответствует формированию молекулы азота $N_{2(i)}$ в междоузлии TiO_2 за счет рекомбинации радикалов N_i^\bullet , реакция 3.28 — формированию азота замещения $N_{2(s)}$ вследствие рекомбинации центров N_i^\bullet и N_s^- , реакция 3.29 — окислению N_i^\bullet с образованием N_s^- .

Указанные реакции должны быть ограничены, по крайней мере, двумя факторами: диффузией соответствующих радикалов в решетке диоксида титана и величиной концентрации данных радикалов в решетке. Относительные концентрации $N_{2(i)}$, N_s^- , и V_O были ранее оценены при помощи метода ЭПР-спектроскопии (см. п. 3.3). Поскольку концентрация N_s^- центров в образцах мала, а эти центры сами по себе неподвижны, вклад реакции 3.28 в процессы старения образцов очень мал. Концентрация вакансий кислорода V_O , в свою очередь, находится в прямой связи с концентрацией т.н. Ti^{3+} центров в образцах, что была рассчитана нами из низкотемпературных спектров ЭПР (см. рис. 3.24). Рассчитанная концентрация данных парамагнитных центров более чем на 2 порядка превосходит концентрацию азотных радикалов внедрения. Таким образом, наибольший вклад в снижение сигнала ЭПР от парамагнитных азотных центров несет реакция под номером 3.29, соответствующая взаимодействию азотных радикалов с кислородными вакансиями. Данный результат был также подтвержден теоретическими расчетами методом DFT, проведенными в группе А. С. Зубина (ИПХФ РАН, г. Черноголовка).

Необходимо отметить, что не было выявлено никаких отклонений в фотокаталитической активности образцов до и после «старения», причем как в естественных, так и в искусственных условиях. Это наблюдение согласуется с высказанным ранее предположением, что все азотные формы в $N-TiO_2$ вносят вклад в поглощение света, и что превращения парамагнитных азотных центров в непарамагнитные не должны влиять на функциональные свойства данного материала.

Таким образом, в настоящей работе была разработана и отлажена методика исследования временной стабильности концентрации примесных центров и оптических свойств

диоксида титана спектроскопическими методами ЭПР и диффузного отражения света. При помощи данной методики в образцах легированного азотом TiO_2 было выявлено постепенное превращение парамагнитных радикалов N^\bullet в непарамагнитную форму N^- за счет их взаимодействия с кислородными вакансиями. Было установлено, что хранение образцов N-TiO_2 в темноте при температурах вплоть до 80°C не приводит к снижению их фотокаталитической активности. Разработка указанной методики имеет важное значение с точки зрения практического применения фотокатализаторов на основе диоксида титана, поскольку открывается возможность исследования их долговременной стабильности в процессе хранения и эксплуатации.

Основные результаты и выводы главы 3

1. Выявлены и описаны два типа углеродных дефектов в образцах легированного углеродом диоксида титана, синтезированного золь-гель методом — оборванные связи углерода и CO_2^- радикалы. Предложены механизмы их формирования. Получены новые данные о фотоактивности указанных парамагнитных центров в образцах.

2. Обнаружена корреляция между концентрацией парамагнитных центров в наночастицах N-TiO_2 , величиной фотопроводимости и скоростью фотокатализа.

3. Методом ЭПР изучены фотоиндуцированные реакции парамагнитных центров N^\bullet в образцах легированного азотом TiO_2 , синтезированных методом пиролиза гидролизованных аэрозолей. Предложена модель зонной диаграммы указанных структур. Выявлены оптимальные с практической точки зрения параметры их синтеза.

4. Рассчитаны кинетики генерации и исчезновения примесных азотных радикалов в образцах, описанных в п. 3. Установлено взаимное соответствие результатов численного моделирования и эксперимента.

5. Предложена методика исследования временной стабильности оптических свойств образцов N-TiO_2 , основанная на спектроскопии ЭПР и диффузного отражения света. При помощи данной методики выявлена трансформация парамагнитных радикалов азота N^\bullet в образцах в непарамагнитные центры N^- при сохранении неизменным общего количества азотной примеси. Обнаружена температурная зависимость скорости данного процесса, получена оценка энергии его активации: $E_a = 0,45 \pm 0,24$ эВ. Предложены реакции радикалов, участвующих в данном процессе. Установлено, что хранение при температурах вплоть до 80°C не приводит к снижению фотокаталитической активности образцов.

Влияние освещения на электронные свойства мезокристаллов и наногетероструктур на основе диоксида титана

Как было отмечено в п. 1.2 гл. 1, для практического применения диоксида титана в фотокатализе существует два принципиальных ограничения: большая ширина запрещенной зоны и рекомбинация фотогенерированных носителей заряда [11; 12; 52]. Традиционным решением первой проблемы является легирование решетки TiO_2 атомами металлов и неметаллов, которое позволяет «сузить» запрещенную зону диоксида титана вследствие примесного поглощения света [13–15; 63; 64; 69; 82; 89]. Исследования образцов подобного типа представлено в предыдущей главе. Однако в настоящее время активно развивается новый подход, позволяющий расширить диапазон поглощения TiO_2 в видимую область спектра — создание мезокристаллов на его основе [157; 173; 174]. Практическим преимуществом подобных упорядоченных наноструктур является не только высокая фотокаталитическая активность, но и простота синтеза [157; 175]. При этом, в виду новизны данного направления, свойства фотоактивных дефектов в мезокристаллах TiO_2 остаются в значительной степени неизученными. Поскольку такие дефекты в большинстве своем являются парамагнитными, для их исследования нами был выбран метод ЭПР спектроскопии.

Другими материалами нового типа на основе TiO_2 , изучаемыми в данной главе, являются наногетероструктуры $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. В п. 1.3.4 главы 1 было показано, что подобные структуры могут использоваться для решения второй проблемы фотокатализа на TiO_2 из обозначенных выше — рекомбинации фотогенерированных носителей заряда [97–99]. За счет различной зонной структуры соединяемых оксидов происходит пространственное разделение электронов и дырок, вследствие чего процессы их рекомбинации резко замедляются [97; 99; 105–107]. Принципиальная новизна изучаемых в работе гетероструктур заключается в расширении диапазона поглощения в видимую область спектра за счет дополнительного легирования TiO_2 , входящего в их состав. Как мы покажем далее, при этом наблюдается не только повышение фотокаталитической активности при освещении светом видимого диапазона (обычным дневным светом), но и продление действия фотокатализатора в темноте за счет накопленного при освещении фотогенерированного заряда.

Происходящие в образцах фотоиндуцированные процессы перезарядки парамагнитных центров так же, как и в предыдущем случае, удобно исследовать методом ЭПР.

4.1. Парамагнитные центры в мезокристаллах диоксида титана

В настоящей работе была изучена серия следующих образцов: исходные мезокристаллы NH_4TiOF_3 и полученные из них путем отжига мезокристаллы TiO_2 -2Т, TiO_2 -4Т и TiO_2 -8Т (отжиг при 450°C в течение 2, 4 и 8 часов соответственно). Подробнее синтез описан в п. 2.1.3 гл. 2. На рис. 4.1 представлены микрофотографии исследуемых образцов.

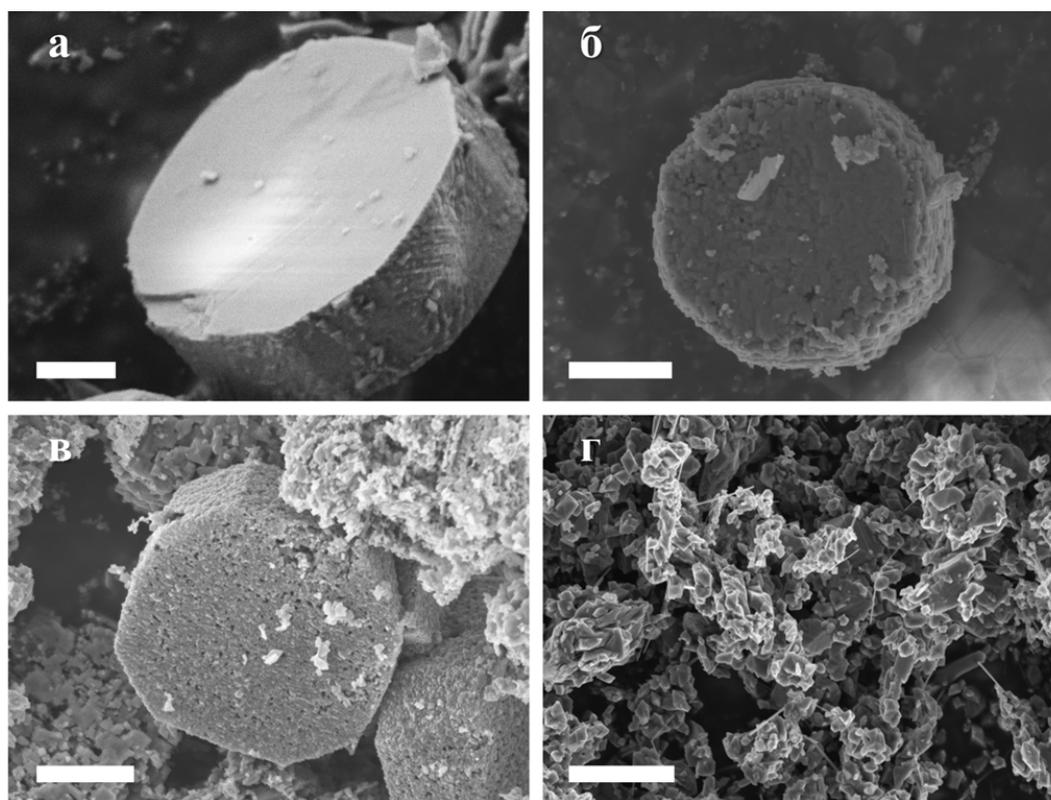


Рис. 4.1. СЭМ изображения исследуемых структур: исходных мезокристаллов NH_4TiOF_3 (а) и мезокристаллов TiO_2 -2Т (б), TiO_2 -4Т (в) и TiO_2 -8Т (г). Масштабная полоска равна 1 мкм для (а-в) и 2 мкм для (г)

Видно, что образец NH_4TiOF_3 имеет гладкую поверхность, что типично для данного типа структур (рис. 4.1а). В то же время морфология образцов изменяется в процессе отжига при 450°C (рис. 4.1б-г). Видно, что при увеличении времени отжига гладкая структура образца NH_4TiOF_3 становится более шероховатой и значительно более пористой. При этом снижается объем мезокристаллов TiO_2 . Это можно объяснить потерями воды и разложением PEG-6000, использовавшемся при синтезе в качестве структурного шаблона.

Согласно измерениям методом БЭТ, площадь поверхности образцов сначала увеличивается с ростом времени отжига, а затем уменьшается (от $1 \text{ м}^2/\text{г}$ для NH_4TiOF_3 до $20 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{TiO}_2\text{-2Т}$ и $\text{TiO}_2\text{-4Т}$, и до $7 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{TiO}_2\text{-8Т}$).

Химический анализ образцов был проведен методом РФЭС. Полученные результаты показаны на рисунках 4.2 и 4.3.

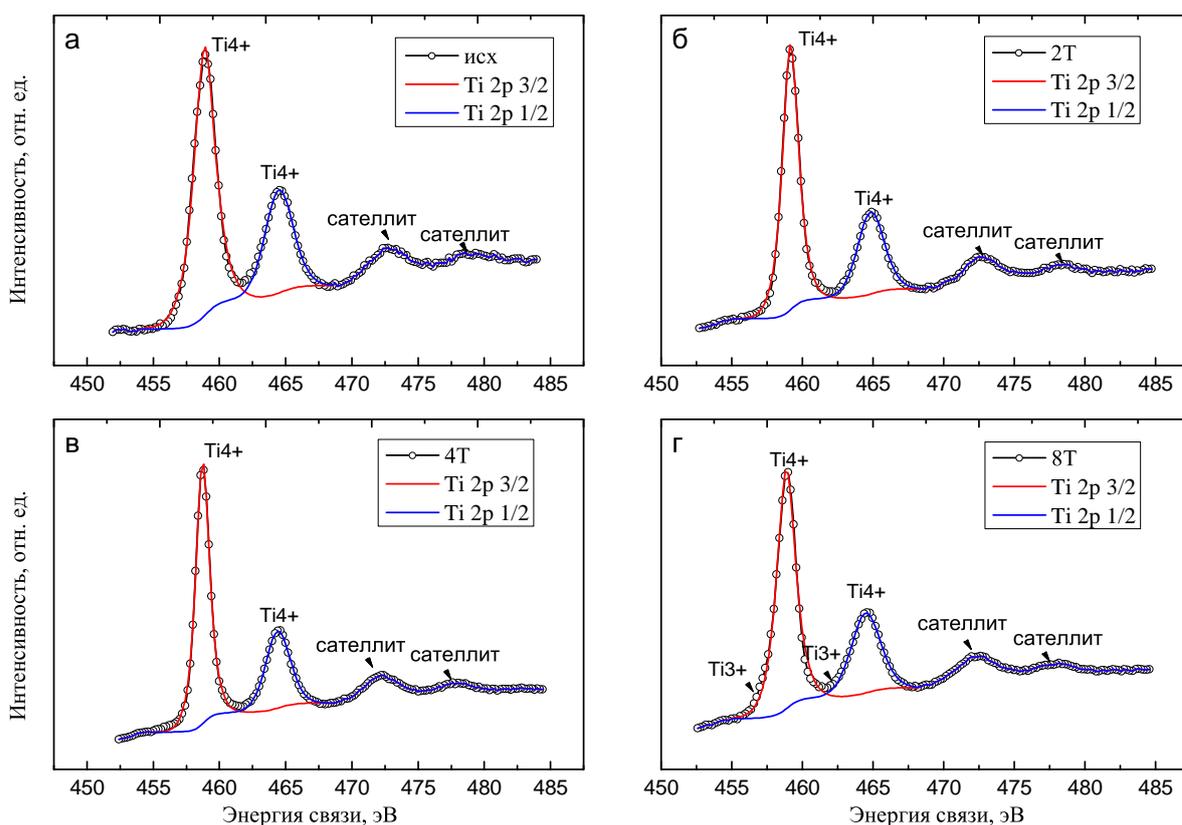


Рис. 4.2. Спектры РФЭС в области Ti 2p исходных мезокристаллов NH_4TiOF_3 (а) и образцов $\text{TiO}_2\text{-2Т}$ (б), $\text{TiO}_2\text{-4Т}$ (в) и $\text{TiO}_2\text{-8Т}$ (г).

Спектры РФЭС в области энергий связи, характерных для состояний Ti 2p, являются суперпозицией двух линий: соответствующих Ti 2p_{3/2} и Ti 2p_{1/2} состояниям (рис. 4.2). Пики Ti 2p являются симметричными и интенсивными, что указывает на то, что образцы состоят только из поверхностных центров Ti⁴⁺. После 8-часового отжига, как видно из микрфотографий образцов (рис. 4.1-г), происходит почти полное разрушение мезокристаллов и образование нанокристаллических ансамблей, что должно сопровождаться увеличением числа поверхностных центров Ti³⁺, но в спектрах РФЭС, из-за недостаточной чувствительности метода, невозможно разрешить соответствующие линии центров Ti³⁺ (их положения отмечены стрелками на рис. 4.2-г).

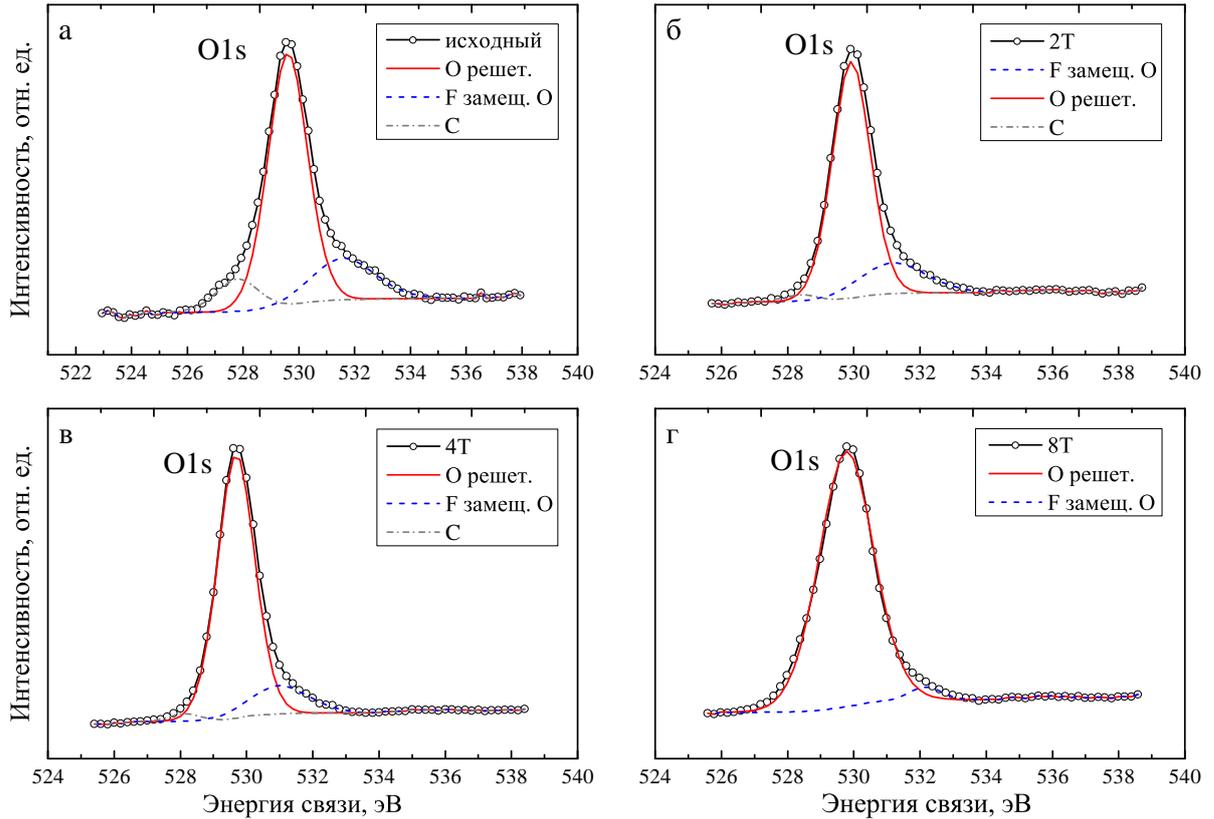


Рис. 4.3. Спектры РФЭС в области Ti 1s исходных мезокристаллов NH_4TiOF_3 (а) и образцов TiO_2 -2Т (б), TiO_2 -4Т (в) и TiO_2 -8Т (г).

На рис. 4.3 показаны спектры РФЭС, соответствующие энергии связи состояний O 1s. Основная центральная линия во всех спектрах относится к решеточному кислороду в TiO_2 . Правое плечо в спектрах (532,2 эВ) связано с замещением фтором кислорода в решетке диоксида титана. Интенсивность этой линии уменьшается с увеличением времени отжига, что объясняется уменьшением содержания фтора в образцах [157]. Левое плечо спектра (529,9 эВ) связано с присутствием в образцах углерода, оставшегося от PEG-6000, используемого при синтезе образцов. Поэтому уменьшение интенсивности данной линии (рис. 4.3в-г) также объясняется удалением остатков матрицы PEG-6000 в процессе отжига [157].

Обсудим теперь особенности формирования точечных дефектов в мезокристаллах оксида титана и вариацию их свойств в процессе превращения мезокристалла в ансамбли нанокристаллов во время отжига образцов. Исследование методом ЭПР всех образцов при 300 К не показало наличие каких-либо дефектов в указанных структурах. Причины этого могут быть следующие: а) полное отсутствие парамагнитных дефектов в образцах (концентрация ниже порога чувствительности спектрометра); б) некоторые из дефектов находятся

в непарамагнитном состоянии; в) времена релаксации дефектов очень короткие, что приводит к сильному уширению линий в спектре ЭПР (согласно принципу неопределенности Гейзенберга) и, следовательно, к невозможности их детектирования. Одним из простых способов изменения зарядового состояния дефектов является освещение в широком диапазоне спектра для инициирования как межзонного, так и примесного поглощения света. Захват дефектом фотовозбужденных электронов и дырок может привести к изменению его парамагнитного состояния на непарамагнитное и наоборот. Данный эффект многократно продемонстрирован нами как в настоящей работе (глава 3), так и в других наших исследованиях. Освещение всех исследуемых образцов ртутной лампой (диапазон 245–900 нм) не привело к появлению каких-либо сигналов ЭПР. Поскольку крайне маловероятно отсутствие парамагнитных центров в образцах TiO_2 со столь развитой поверхностью, можно сделать вывод, что причина отсутствия резонансных линий в спектрах ЭПР лежит в быстрой релаксации соответствующих дефектов. Известно, что время спин-решеточной релаксации можно контролировать, изменяя температуру образца. Снижение температуры приводит к «замораживанию» фононных мод, вследствие чего время передачи энергии от возбужденных электронных состояний до фононов увеличивается, а ширина резонансной линии ЭПР уменьшается. Действительно, при низкой температуре нами достоверно регистрировались сигналы ЭПР в мезо- и нанокристаллах TiO_2 (рис. 4.5, 4.6). Парамагнитных дефектов в исходных мезокристаллах NH_4TiOF_3 обнаружено не было (рис. 4.4). Вероятно, это связано с очень низкой удельной поверхностью указанных образцов (см. выше) и наличием в их составе большого количества полиэтиленгликоля PEG-6000, который предотвращает образование точечных дефектов с неспаренными электронами.

Из рис. 4.5–4.6 видно, что спектры ЭПР мезокристаллов TiO_2 имеют сложную форму как в результате анизотропии сигналов ЭПР, так и из-за перекрытия нескольких сигналов ЭПР, соответствующих различным типам дефектов. Кроме того, форма и интенсивность линий ЭПР претерпевают изменения при освещении. Так, сигнал ЭПР, соответствующий O_2^- радикалам, появляется только при освещении, и при этом перекрывает сигнал от С-центров. Эффект освещения был обратим (рис. 4.5), что указывает на наличие фотоиндуцированных процессов перезарядки дефектов. Упомянутый выше сигнал ЭПР от O_2^- радикалов после выключения освещения исчезал, что позволяло вновь детектировать сигнал от углерода. Такое поведение фоточувствительных дефектов было учтено при компьютерном моделировании экспериментальных спектров ЭПР, результаты которого также показаны на рис. 4.6.

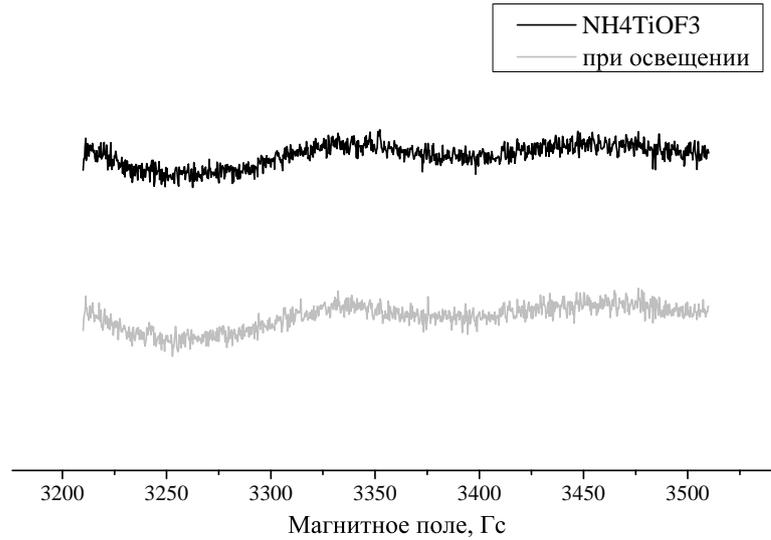


Рис. 4.4. Спектры ЭПР мезокристаллов NH_4TiOF_3 в темноте и при освещении. $T = 20$ К.

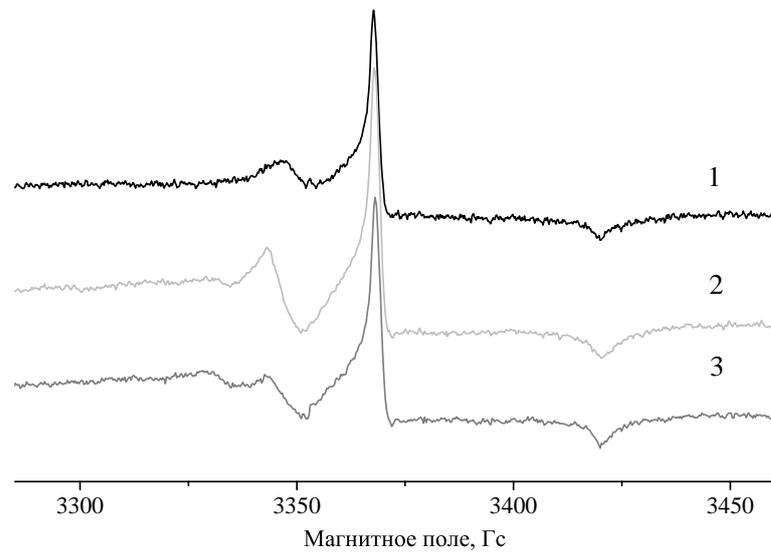


Рис. 4.5. Спектры ЭПР образцов $\text{TiO}_2\text{-2T}$: в темноте (1), при освещении (2) и через 10 минут после прекращения освещения (3). $T = 20$ К.

Основные параметры сигналов ЭПР (значения g -тензора и ширины линий) при компьютерном моделировании были следующими: $g_1 = 1,9896 \pm 0,0002$, $g_2 = 1,9600 \pm 0,0002$, $\Delta H_1 = 6$ Гс, $\Delta H_2 = 6$ Гс (тип I); $g_1 = 2,0223 \pm 0,0002$, $g_2 = 2,00405 \pm 0,0002$, $g_3 = 2,0016 \pm 0,0002$, $\Delta H_1 = 4,8$ Гс, $\Delta H_2 = 3,8$ Гс, $\Delta H_3 = 5,3$ Гс (тип II); $g_1 = 2,0155 \pm 0,0002$, $g_2 = 2,0069 \pm 0,0002$, $\Delta H_1 = 16,4$ Гс, $\Delta H_2 = 11,1$ Гс (тип III); $g = 2,0040 \pm 0,0002$, $\Delta H = 8,8$ Гс (тип IV); $g_1 = 1,9784 \pm 0,0002$, $g_2 = 1,9490 \pm 0,0002$, $\Delta H_1 = 10$ Гс, $\Delta H_2 = 10$ Гс (тип V). В соответствии с полученными значениями компонент g -тензора и сравнением с

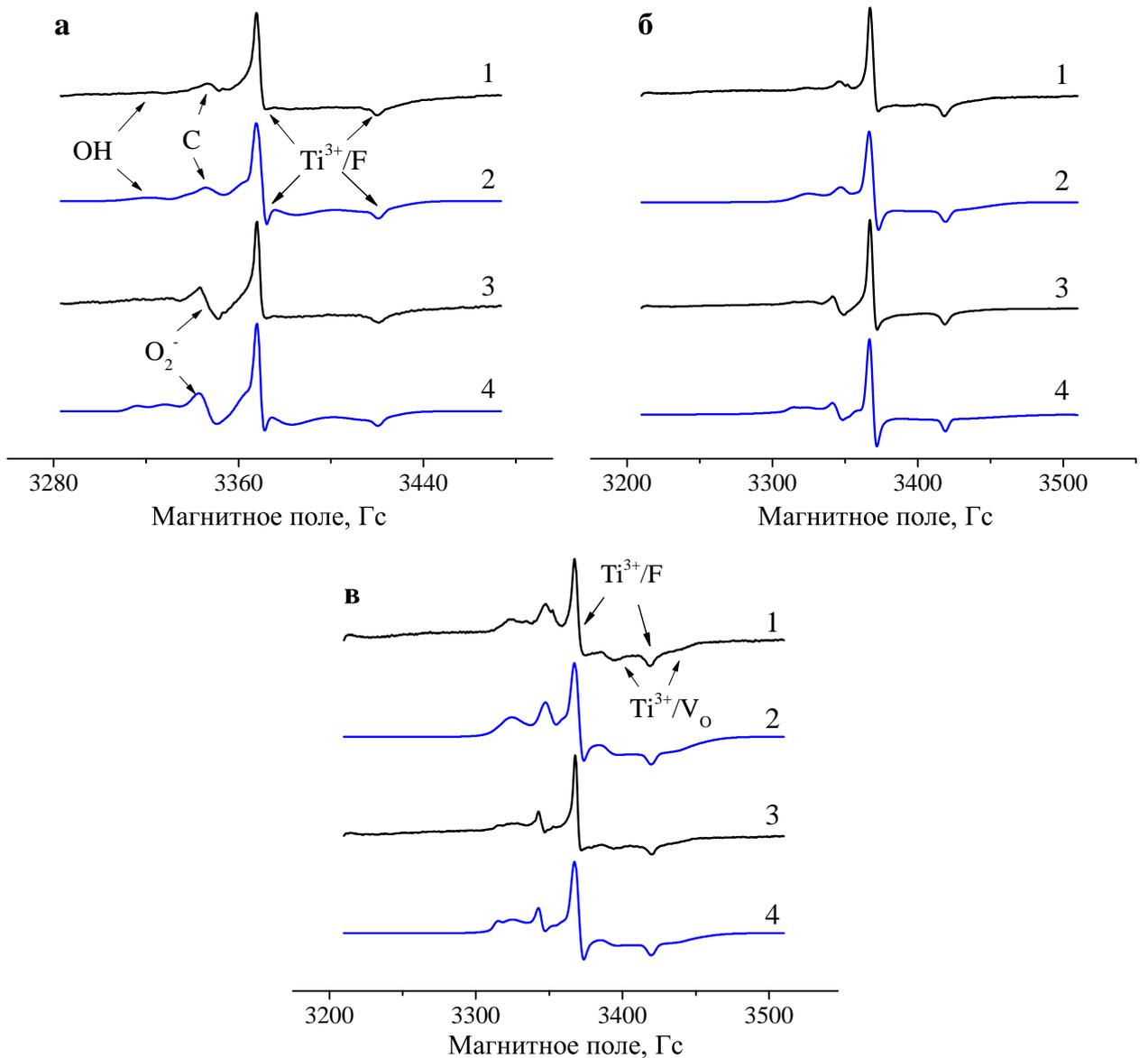


Рис. 4.6. Спектры ЭПР образцов $\text{TiO}_2\text{-2T}$ (а), $\text{TiO}_2\text{-4T}$ (б) и $\text{TiO}_2\text{-8T}$ (в) в темноте (1) и при освещении (3), и их компьютерное моделирование — линии (2) и (4) соответственно. $T = 20$ К.

литературными данными можно сделать вывод, что в исследуемых образцах присутствуют следующие типы парамагнитных центров [142]: тип I — соответствует центру Ti^{3+} в виде $\text{Ti}^{4+}\text{-F-Ti}^{3+}$; тип II — соответствует O_2^- радикалу; тип III — соответствует OH^\bullet радикалу; тип IV — соответствует C-радикалу; тип V — соответствует парамагнитному центру Ti^{3+} в виде $\text{Ti}^{4+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ti}^{3+}$ (где V_O — кислородная вакансия). Дефекты Ti^{3+}/F наблюдаются во всех образцах $\text{TiO}_2\text{-2T}$, $\text{TiO}_2\text{-4T}$ и $\text{TiO}_2\text{-8T}$. Дефекты $\text{Ti}^{3+}/\text{V}_\text{O}$ обнаруживаются только в нанокристаллах $\text{TiO}_2\text{-8T}$, вероятно, из-за снижения концентрации фтора вследствие длительного отжига образца. Этот факт подтверждается данными РФЭС спектроскопии

(см. рис. 4.2 и 4.3). O_2^- , OH^\bullet и C -радикалы наблюдаются также во всех образцах TiO_2 -2Т, TiO_2 -4Т и TiO_2 -8Т, но O_2^- -радикалы образуются только при освещении в соответствии со следующими реакциями: $h\nu + TiO_2 \longrightarrow e^- + h^+$; $O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$.

Число дефектов Ti^{3+}/F увеличивается при освещении (см., например, рис. 4.5). Предположим, что часть дефектов находится в непарамагнитном состоянии Ti^{4+}/F . При освещении образуется большое количество фотовозбужденных электронов, которые захватываются данными центрами с последующими их преобразованием в парамагнитное состояние Ti^{3+}/F . При этом наблюдается рост интенсивности соответствующего сигнала ЭПР (рис. 4.5). Были рассчитаны суммарные концентрации (N_s) дефектов в исследуемых образцах: $N_s(TiO_2$ -2Т, темнота) = $8,9 \cdot 10^{14} \text{ г}^{-1}$, $N_s(TiO_2$ -2Т, освещение) = $1,2 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$; $N_s(TiO_2$ -4Т, темнота) = $2,3 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$, $N_s(TiO_2$ -4Т, освещение) = $3,1 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$; $N_s(TiO_2$ -8Т, темнота) = $1,9 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$, $N_s(TiO_2$ -8Т, освещение) = $2,0 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$. Отметим, что максимальные относительные концентрации дефектов Ti^{3+}/F и O_2^- наблюдались в образцах TiO_2 -4Т. Эти образцы характеризуются наилучшей фотокаталитической активностью в соответствии с ранее полученными данными [157]. Поэтому мы предполагаем, что дефекты Ti^{3+}/F и O_2^- в мезокристаллах TiO_2 могут играть ключевую роль в процессах фотокаталитического разложения органических загрязнителей на поверхности исследуемых образцов.

Таким образом, в данной работе нами были исследованы мезокристаллы TiO_2 , синтезированные новым методом, основанным на температурной обработке мезокристаллов NH_4TiOF_3 с использованием полиэтиленгликоля PEG-6000 в качестве матрицы. Преимуществом этого метода является возможность создания гладких, высокоупорядоченных и однородных по размерам мезокристаллов TiO_2 с использованием простых химических реакций. Показано, что ЭПР-спектроскопия является эффективным инструментом для идентификации и количественного анализа дефектов в таких структурах. В работе было обнаружено, что мезокристаллы TiO_2 содержат дефекты Ti^{3+} , в локальном окружении которых находится фтор, замещающий атом кислорода в решетке диоксида титана. Длительный отжиг мезокристаллов TiO_2 приводит к дополнительной генерации $Ti^{3+}/$ кислородная вакансия центров. Кроме того, образцы характеризуются наличием гидроксильных и углеродных радикалов. Установлено, что при освещении увеличивается число центров Ti^{3+}/F и происходит генерация радикалов O_2^- . Это важный факт, свидетельствующий о том, что фотоиндуцированные реакции радикалов в мезокристаллическом TiO_2 играют ключевую роль в фотокатализе, что делает подобные образцы перспективными в практических применениях.

4.2. Гетероструктуры на основе оксидов титана, молибдена и ванадия: парамагнитные центры и оптические свойства

В данном параграфе представлены результаты исследования методом ЭПР образцов наногетероструктур $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$, а также нанокристаллического N-TiO_2 , использовавшегося в качестве исходного материала в процессе их синтеза (см. п. 2.1.4 гл. 2).

На рис. 4.7 представлены микрофотографии образцов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. Из рисунка видно, что наногетероструктуры $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ характеризуются наличием гексагональной фазы MoO_3 в виде призматических кристаллитов длиной 1–8 микрон (рис. 4.7а).

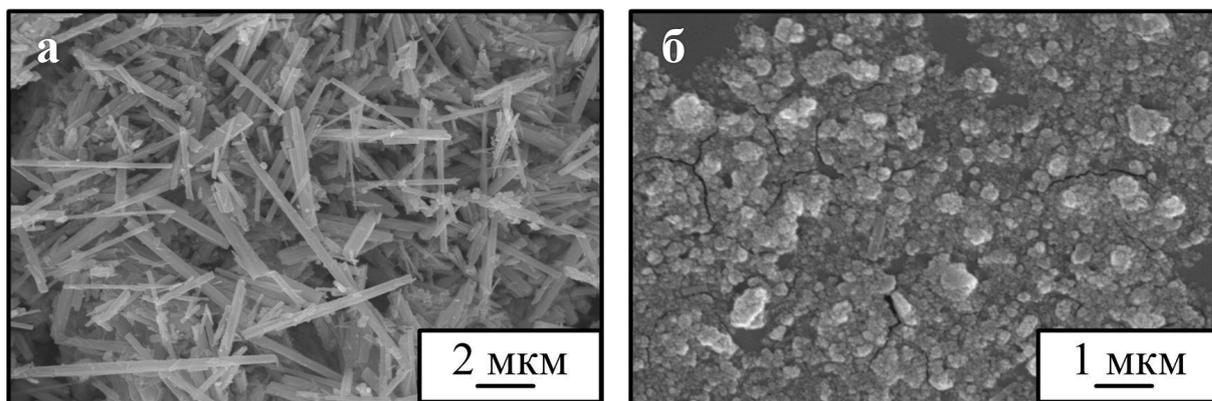


Рис. 4.7. Микрофотографии образцов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (а) и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ (б).

Образцы $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ отличаются по своей морфологии от $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, что хорошо видно из рис. 4.7б: их поверхность состоит из агломератов, размер которых не превышает 1 микрона, т.е. в присутствии оксида ванадия происходит деградация кристаллитов оксида молибдена. Отметим, что исследуемые структуры образованы индивидуальными оксидами титана, молибдена и ванадия при наличии небольшой примеси титаната ванадия $\text{V}_3\text{Ti}_6\text{O}_{17}$. Причем в отсутствие MoO_3 титанат ванадия становится основным продуктом, т.е. твердофазное взаимодействие TiO_2 и V_2O_5 при наличии MoO_3 блокируется, что обеспечивает формирование наногетероструктур, построенных из индивидуальных оксидных фаз.

Согласно данным спектроскопии диффузного рассеяния (спектрограф LS-55 Perkin Elmer, диапазон 200–900 нм, спектральная ширина щелей от 2,5 до 20 нм), спектры поглощения индивидуальных оксидов TiO_2 , MoO_3 и V_2O_5 , составляющих наногетероструктуры, представляют собой прямые линии в координатах $(\alpha h\nu)^2$ и $h\nu$ (где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия кванта падающего света), что соответствует прямым межзонным переходам. Ширины запрещенных зон E_g , рассчитанные путем экстраполяции данных ли-

нейных зависимостей до пересечения с осью абсцисс, составили: $3,55 \pm 0,05$ эВ для TiO_2 , $3,01 \pm 0,05$ эВ для MoO_3 и $2,45 \pm 0,05$ эВ для V_2O_5 .

Перейдем к обсуждению природы и свойств дефектов в исследуемых структурах. Спектры ЭПР образца $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, зарегистрированные при температуре 300 К до и после освещения светом видимого диапазона спектра (галогеновой лампой), представлены на рис. 4.8 (спектры 3-4). Для интерпретации такого рода спектров ЭПР, представляющих собой суперпозицию нескольких сигналов, в свою очередь осложненных наличием анизотропии как g -фактора, так и сверхтонкого взаимодействия (СТВ), нами было выполнено компьютерное моделирование, результат которого также представлен на рис. 4.8 (спектр 5). Согласно полученным расчетам, экспериментальный спектр ЭПР (рис. 4.8, спектр 4) состоит из следующих линий ЭПР. Линия А в интервале магнитного поля $\Delta H = 3475\text{--}3550$ Гс со значениями g -тензора $g_1 = 2,007$, $g_2 = 2,0057$, $g_3 = 2,0043$; тензора СТВ $A_1 = 1,3$ Гс, $A_2 = 3,6$ Гс, $A_3 = 32,9$ Гс; шириной линий $\Delta H_1 = 2,9$ Гс, $\Delta H_2 = 2,6$ Гс, $\Delta H_3 = 2,1$ Гс, согласно литературным данным, может быть отнесена к ПЦ, представляющим собой атомы азота ^{14}N с неспаренным электроном (N^\bullet -радикалы) в твердотельной матрице TiO_2 [19; 82; 168]. Отметим, что именно использование реактива NH_4OH обеспечивает внедрение в кристаллическую решетку диоксида титана примесных атомов азота. Это важно для практического применения исследуемых структур, т.к. наличие примесных центров в полупроводнике позволяет увеличить коэффициент поглощения в видимой области спектра, как уже неоднократно было показано в настоящей работе (см., например, п. 3.2 и 3.3 гл. 3).

Далее, в правой части указанного спектра ЭПР присутствуют две резонансные линии со следующими значениями параметров: $g_\perp = 1,971$, $g_\parallel = 1,968$, $\Delta H_\perp = 14,5$ Гс, $\Delta H_\parallel = 12$ Гс (рис. 4.8, линия В) и $g_\perp = 1,942$, $g_\parallel = 1,928$, $\Delta H_\perp = 29$ Гс, $\Delta H_\parallel = 36$ Гс (рис. 4.8, линия С), которые можно отнести к объемным и поверхностным ионам Ti^{3+} , соответственно [142]. Подчеркнем, что в отличие от Ti^{3+} -центров сигнал ЭПР от N^\bullet -радикалов не регистрировался в темновых условиях (рис. 4.8, спектры 3 и 4). Интенсивность линий ЭПР, соответствующих Ti^{3+} -центрам, при освещении претерпевала незначительные изменения (рис. 4.8, спектры 3 и 4). Каких-либо ПЦ в MoO_3 при комнатной температуре обнаружено не было.

Также для сравнения нами были проведены исследования методом ЭПР образцов исходного TiO_2 , использовавшегося при синтезе наногетероструктур $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. Соответствующие спектры ЭПР до и после освещения представлены на рис. 4.8 (спектры 1 и 2). Как видно из данного рисунка, наблюдается тенденция, аналогич-

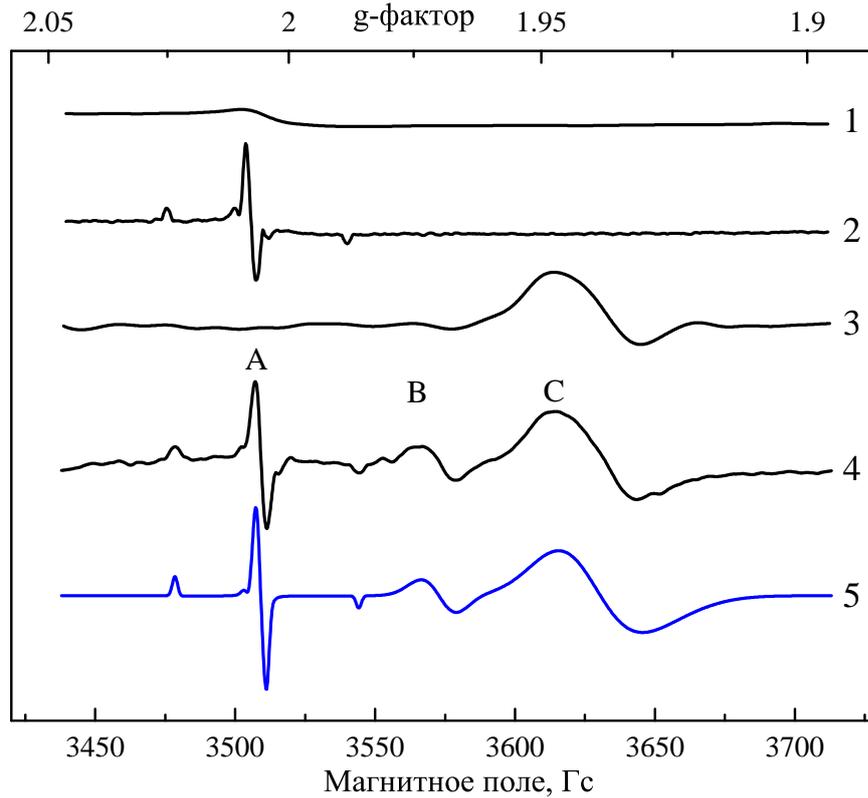


Рис. 4.8. Экспериментальные спектры ЭПР образцов TiO_2 до (1) и после (2) освещения и гетеропереходов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ до (3) и после (4) освещения. $T = 300$ К. Спектр (5) — компьютерное моделирование экспериментального спектра (4).

ная случаю образцов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$: до светового воздействия ПЦ отсутствуют, после освещения регистрируется интенсивный сигнал ЭПР, соответствующий N^\bullet -радикалам.

Согласно принципу неопределенностей Гейзенберга, парамагнитные центры, характеризующиеся короткими временами релаксации, могут не регистрироваться при комнатных температурах вследствие сильного уширения резонансных линий ЭПР. Для детектирования таких центров нами были выполнены низкотемпературные измерения ЭПР ($T = 10$ К), результаты которых представлены на рис. 4.9, спектр 1.

Как видно из данного рисунка, при понижении температуры появляется новый сложный сигнал ЭПР в области 3480–3550 Гс (рис. 4.9, спектр 1, линия D). Для указанного экспериментального спектра ЭПР также было выполнено компьютерное моделирование, результат которого показан на рис. 4.9, спектр 2. Согласно полученным значениям параметров — $g_\perp = 1,916$, $g_\parallel = 1,819$, $A_\perp = 36,5$ Гс, $A_\parallel = 0$ Гс, $\Delta H_\perp = 37$ Гс, $\Delta H_\parallel = 40$ Гс, — и литературным источникам, новый сигнал ЭПР можно отнести к Mo^{5+} -центрам [142; 176], которые вследствие коротких времен релаксации детектируются только при низких темпе-

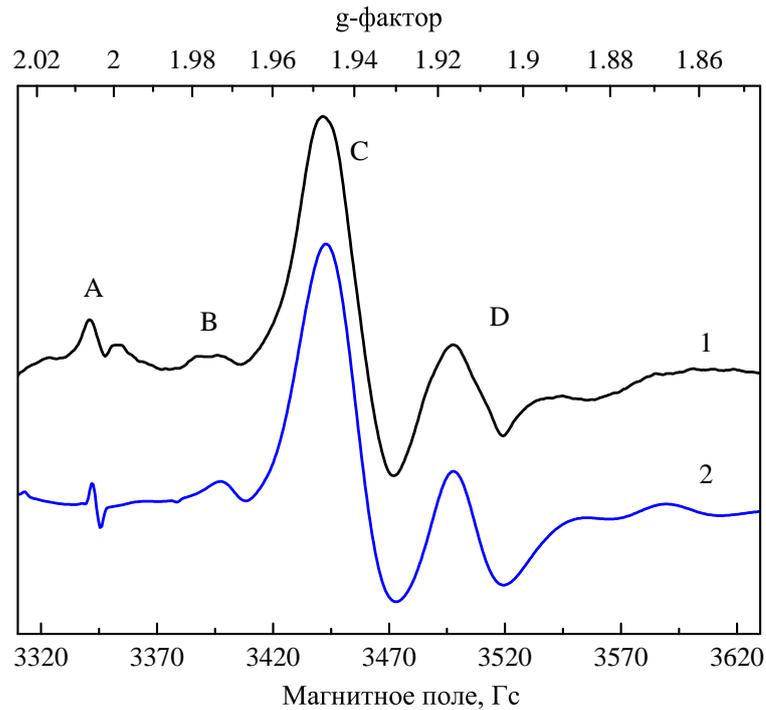


Рис. 4.9. Экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры ЭПР образцов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$. $T = 10$ К.

ратурах. Также можно отметить, что с понижением температуры возрастает интенсивность линий ЭПР от поверхностных ионов Ti^{3+} , зарегистрированных нами ранее, что объясняется уменьшением вклада теплового фактора в процесс разупорядочения спиновых моментов (и, соответственно, связанных с ними магнитных моментов) [140].

Нами были также проведены исследования температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР для структур $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ на предмет ее соответствия закону Кюри. Для этого были выбраны две наиболее интенсивные линии в наблюдаемом спектре, соответствующие N^\bullet -радикалам и Ti^{3+} -поверхностным центрам. Полученные результаты представлены на рис. 4.10, из которого видно, что поведение указанных ПЦ при изменении температуры хорошо согласуется с законом Кюри.

Обсудим теперь результаты ЭПР-спектроскопии тройных структур $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. На рис. 4.11 представлены спектры ЭПР указанных образцов, зарегистрированные при комнатной температуре до и после освещения светом видимого диапазона спектра в течение 20 минут. Видно, что наблюдаемый интенсивный сигнал ЭПР сильно уширен, а также имеет неразрешенную мультиплетную структуру. Спектры такого типа характерны для ионов ванадия V^{4+} ($g_{\text{эфф}} = 1,971$). Большая ширина линии объясняется сильным спин-обменным взаимодействием вследствие очень высокой локальной концентрации ПЦ, но нельзя исклю-

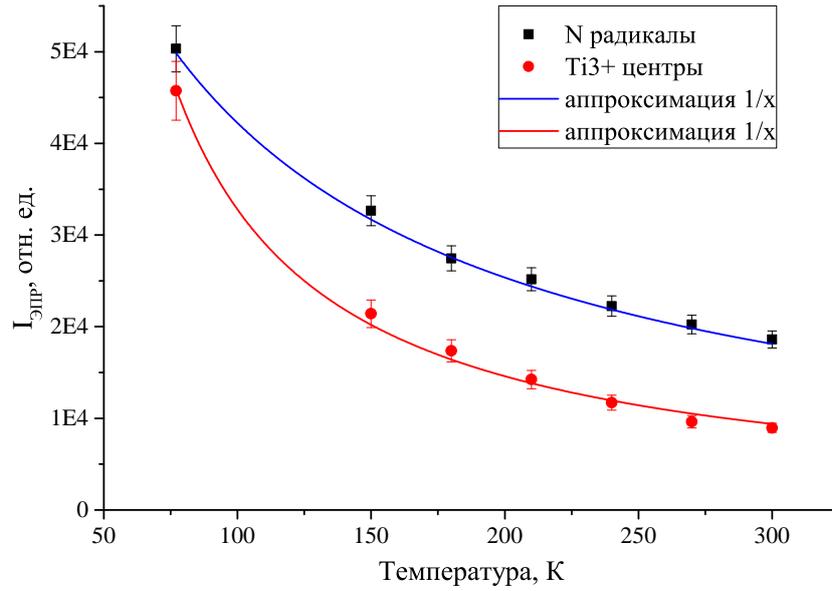


Рис. 4.10. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры для образца $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$.

чить и диполь-дипольное взаимодействие в данных структурах [140; 142]. На левом плече спектра после освещения можно различить слабый резонансный пик, сравнивая положение которого со спектром образца TiO_2 (рис. 4.8, спектр 2), можно сделать вывод о его соответствии N^\bullet -радикалам. В остальных спектрах ЭПР наногетероструктур $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$, полученные при освещении, никак не отличались от темновых.

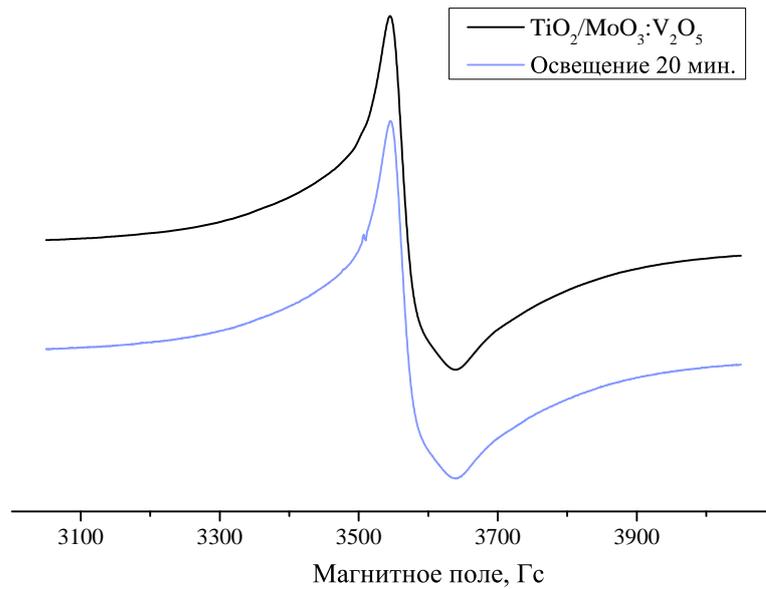


Рис. 4.11. Спектры ЭПР образцов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$, зарегистрированные при 300 К до и после освещения галогеновой лампой.

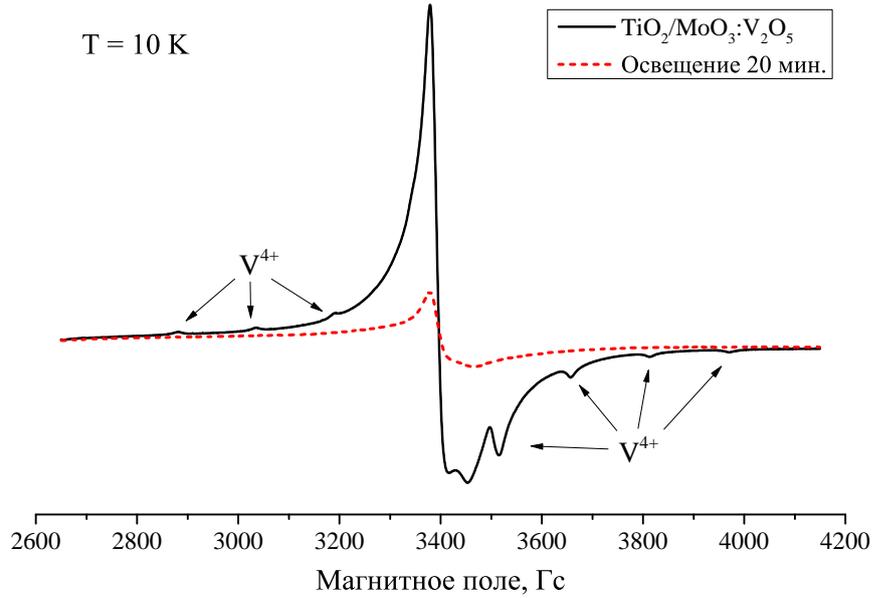


Рис. 4.12. Спектры ЭПР образцов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$, зарегистрированные при 10 К до и после освещения галогеновой лампой.

Для выявления более короткоживущих ПЦ в образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ нами были выполнены низкотемпературные ЭПР-измерения ($T = 10 \text{ K}$, рис. 4.12). Видно, что структура наблюдаемого спектра при снижении температуры кардинально изменилась — прослеживается четкая мультиплетная структура, вызванная сверхтонким взаимодействием электронов с ядрами ванадия ($I = 7/2$). Практически все из восьми соответствующих пиков СТВ ясно детектируются, что позволяет с высокой точностью определить параметры спин-гамильтониана для ионов V^{4+} [142] $g_{\perp} = 1,995$, $g_{\parallel} = 1,951$, $A_{\perp} = 52 \text{ Гс}$, $A_{\parallel} = 152,5 \text{ Гс}$, $\Delta H_{\perp} = 29 \text{ Гс}$, $\Delta H_{\parallel} = 17 \text{ Гс}$. Отметим, что детальное моделирование данного экспериментального спектра (а также спектра, записанного при 300 К) невозможно вследствие сильных обменных взаимодействий ПЦ в образце, корректно учесть которые нельзя. Однако можно предположить, что в наблюдаемой суперпозиции также присутствуют линии, характерные для ионов Ti^{3+} и Mo^{5+} .

При освещении наблюдается резкое уменьшение интенсивности сигнала ЭПР и исчезновение сверхтонкой структуры спектра (рис. 4.12). Сравнивая спектры ЭПР в темноте и при освещении, можно сделать вывод, что темновой сигнал ЭПР является суперпозицией линий ЭПР от центров V^{4+} , представляющих собой как локализованные центры, так и кластеры. Как было сказано выше, можно предположить присутствие в спектре линий от Ti^{3+} и Mo^{5+} центров. При освещении локализованные центры V^{4+} трансформируются

в непарамагнитные центры в результате фотоиндуцированной реакции перезарядки: $V^{4+} + e^- \longrightarrow V^{3+}$. Результирующий сигнал ЭПР, вероятно, представляет собой суперпозицию от оставшихся типов ПЦ: кластеров V^{4+} , связанных сильным обменным взаимодействием, а также N^\bullet -радикалов, Ti^{3+} и Mo^{5+} центров.

Результаты исследования температурной зависимости спектра ЭПР для структур $TiO_2/MoO_3:V_2O_5$ представлены на рис. 4.13, из которого видно, что ПЦ, дающие вклад в данный спектр, следуют закону Кюри.

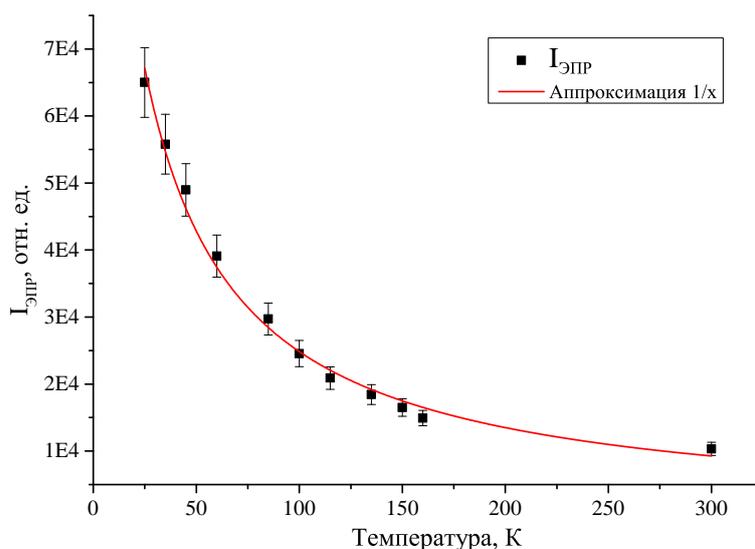


Рис. 4.13. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры для образца $TiO_2/MoO_3:V_2O_5$.

В ходе проведения экспериментов ЭПР с освещением, нами было обнаружено, что исследуемые образцы, обладая высокой фоточувствительностью, крайне медленно релаксируют к исходному темновому состоянию. Мы провели дополнительные исследования данных релаксационных процессов с целью выявить их связь с процессами разделения и накопления заряда в изучаемых наногетероструктурах. Результаты этих исследований посвящен следующий параграф.

4.3. Особенности процессов накопления заряда в наногетероструктурах диоксид титана / оксид молибдена

В данном параграфе представлены результаты исследований процессов накопления фотогенерированного заряда в наногетероструктурах TiO_2/MoO_3 и $TiO_2/MoO_3:V_2O_5$ методом ЭПР-спектроскопии.

Для выяснения возможных механизмов фотоиндуцированных процессов в указанных структурах нами была выполнена регистрация спектров ЭПР при освещении с различными энергиями квантов образцов непосредственно в резонаторе спектрометра. Полученные результаты представлены на рис. 4.14.

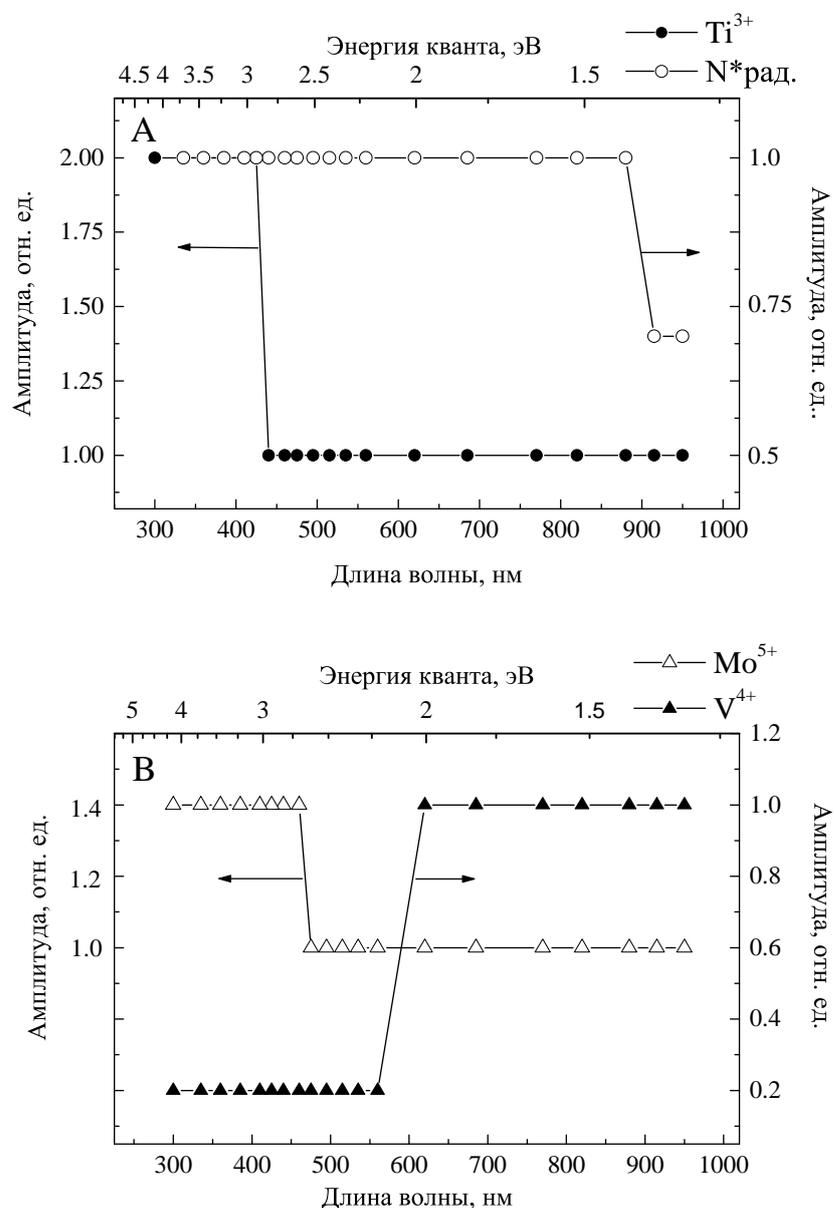


Рис. 4.14. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от длины волны падающего света: для N^{\bullet} -радикалов и Ti^{3+} -центров (А), и для Mo^{5+} и V^{4+} -центров (В).

Как видно из рисунка, изменение интенсивности сигнала ЭПР парамагнитных центров происходит при достижении определенной энергии кванта падающего света (своей для каждого типа ЦЦ). Это очень важный вывод, означающий, что при освещении происходит примесное поглощение света дефектами и их перезарядка. Так, рост интенсивности сигнала

ЭПР для азотных радикалов происходит при энергии квантов $h\nu \geq 1,4$ эВ (880 нм), т.е., начиная с данной энергии в результате примесного поглощения электрон переходит с уровня ПЦ в зону проводимости TiO_2 . Это позволяет нам оценить положение уровня данного ПЦ в запрещенной зоне TiO_2 , как отстоящим от дна зоны проводимости на величину 1,4 эВ. Далее, при освещении с $h\nu \geq 2,9$ эВ (425 нм) наблюдается рост $I_{\text{ЭПР}}$ 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 TiO_2 , известные из литературы как хвосты плотности состояний («Urbach tails» [177]). Аналогично, рост интенсивности сигнала ЭПР для центров Mo^{5+} при освещении с $h\nu \geq 2,7$ эВ (460 нм) можно объяснить переходом электрона из валентной зоны оксида молибдена на первоначально непарамагнитные Mo^{6+} / кислородная вакансия центры, которые также образуют состояния вблизи дна зоны проводимости MoO_3 . Уменьшение интенсивности ЭПР для V^{4+} центров при освещении светом с энергией $h\nu \geq 2,2$ эВ (560 нм), в свою очередь, можно объяснить переходом электронов из валентной зоны V_2O_5 на непарамагнитные состояния V^{5+} , локализованные вблизи дна зоны проводимости V_2O_5 , с формированием кластеров $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$. Таким образом, мы впервые определили положение энергетических уровней ПЦ в запрещенной зоне оксидов TiO_2 , MoO_3 и V_2O_5 в наногетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$.

По результатам данных исследований нами были предложены модели зонной диаграммы для каждого из оксидов, составляющих образцы (см. рис. 4.15).

Отличительной особенностью всех исследуемых структур является очень высокая фоточувствительность, характеризующаяся появлением сигнала ЭПР от N^\bullet -радикалов уже после нескольких секунд засветки образцов в условиях дневного рассеянного света. После нескольких серий экспериментов нами было установлено, что указанный сигнал ЭПР полностью исчезает только после длительной выдержки всех исследуемых наноматериалов в темновых условиях (более трех суток). Отметим, что именно легирование TiO_2 азотом в процессе синтеза позволяет использовать для фотовозбуждения гетероструктур на его основе либо источники видимого диапазона спектра, либо солнечный свет. Ранее для этой цели применялись исключительно ультрафиолетовые лампы.

Для детального изучения процессов релаксации фотовозбужденных ПЦ, т.е. процессов их возврата в исходное состояние в исследуемых гетероструктурах, нами были проведены измерения *in situ* зависимости интенсивности сигнала ЭПР от времени освещения в широком спектральном диапазоне. Как было установлено ранее, наиболее фоточувствительными из

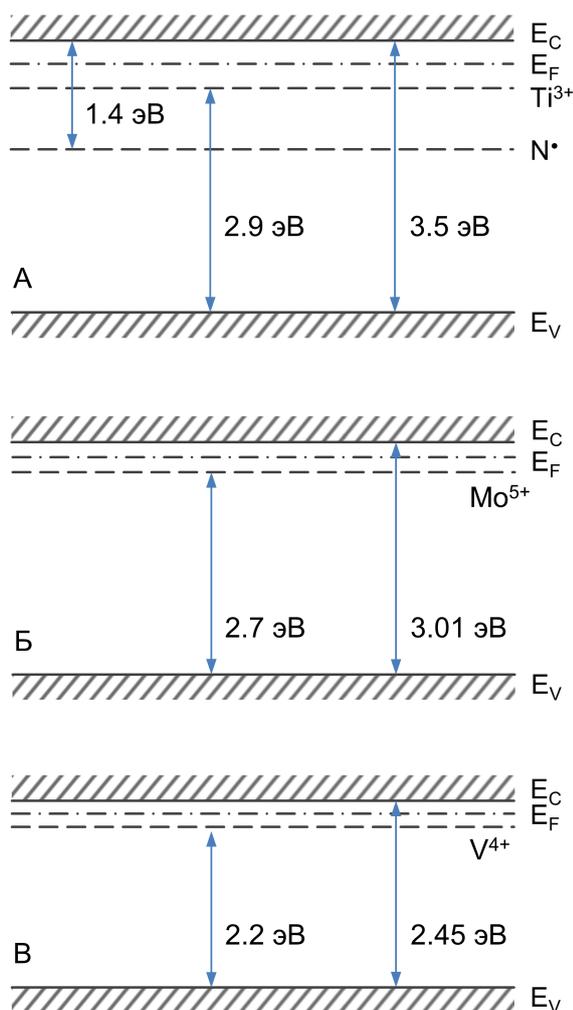


Рис. 4.15. Схемы зонной структуры оксидов TiO_2 (А), MoO_3 (Б) и V_2O_5 (В).

всех обнаруженных ПЦ в образцах являются N^\bullet -радикалы, поэтому для проведения экспериментов нами были выбраны именно эти ПЦ. Отметим, что в образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ интенсивность соответствующего N^\bullet -радикалам сигнала ЭПР крайне мала для таких исследований, а интенсивный сигнал от V^{4+} не реагирует на освещение при комнатной температуре (записывать долговременные кинетики при низких температурах невозможно). Поэтому описанный выше метод мы применили только для образцов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, а для сравнения использовали образцы TiO_2 . Полученные релаксационные кривые представлены на рис. 4.16.

Видно, что освещение всех типов образцов приводит к увеличению интенсивности сигнала ЭПР от N^\bullet -радикалов. После прекращения фотовоздействия указанная величина быстро уменьшается в образцах исходного TiO_2 , тогда как в случае наногетероструктур $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ она в течение долгого времени (соответствующего максимальному возможному времени регистрации кинетик) остается практически постоянной. Как показали дальнейшие

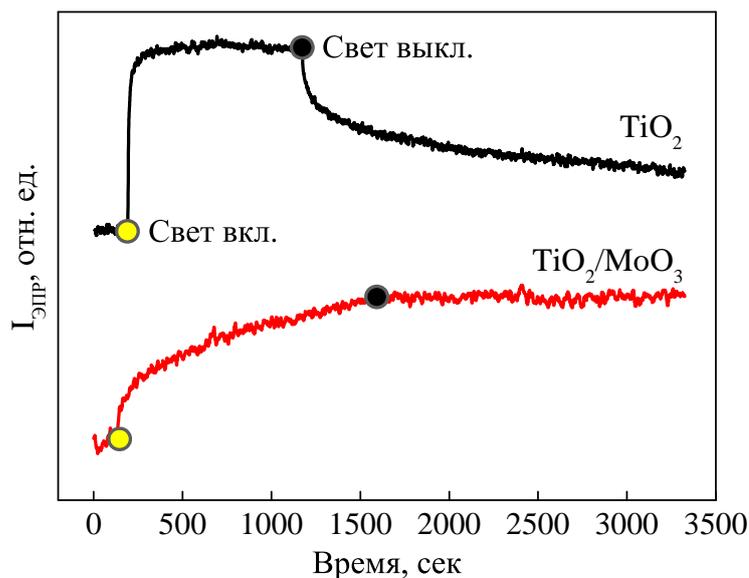


Рис. 4.16. Кинетики релаксации сигнала ЭПР, соответствующего N^{\bullet} -радикалам, для образцов TiO_2 и TiO_2/MoO_3 . $T = 300$ К.

периодические измерения, заметное падение интенсивности сигнала ЭПР (и, соответственно, количества фотовозбужденных N^{\bullet} -радикалов) наблюдалось лишь спустя 4 часа после выдержки в темновых условиях. Из этого следует, что скорость изменения интенсивности сигнала ЭПР от азотных центров после включения/выключения освещения значительно выше в образцах исходного TiO_2 по сравнению со структурами TiO_2/MoO_3 (см. рис. 4.16). Поскольку эффект фотовоздействия был обратим, то наблюдаемые вариации при включении освещения можно объяснить перезарядкой ПЦ и описать их с помощью следующей реакции: $N^- + h\nu \longrightarrow N^{\bullet} + e^-$ (фотоиндуцированный переход электрона с энергетического уровня в запрещенной зоне, соответствующего изначально непарамагнитному дефектному центру, в зону проводимости), где N^- обозначает азотные дефектные центры в непарамагнитном состоянии. Сохранение зарядового состояния ПЦ в TiO_2/MoO_3 в течение длительного времени после прекращения освещения может быть обусловлено тем, что фотовозбужденные электроны инжектируются из TiO_2 в MoO_3 , и присутствуют в нем в форме восстановленного иона $Mo(V)$ (согласно реакции $Mo^{6+} + e^- \longrightarrow Mo^{5+}$), в то время как дырка остается в TiO_2 . Таким образом, рекомбинация фотоиндуцированных электронов и дырок подавляется вследствие пространственного разделения носителей заряда. Поэтому можно сделать вывод, что исследованные нами структуры обладают функцией накопления заряда. Это имеет первостепенное значение для практических приложений в области фотокатализа, поскольку фотокаталитическое действие образцов может пролонгироваться в течение длительного

времени после окончания освещения. Кроме того, данный результат согласуется с приведенными выше данными по облучению структур $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ светом с различными энергиями квантов. Поскольку структуры $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ также содержат в себе оксиды титана и молибдена, следует ожидать, что эффект накопления фотогенерированного заряда будет наблюдаться и в них.

В заключение данного параграфа представим результаты изучения фотокаталитической активности образцов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$.¹ Скорость фотокаталитического разложения красителя (Родамин 6G) определялась в условиях УФ-облучения и в темновых условиях. Для этого краситель в количестве $2 \cdot 10^{-8}$ моль/см² наносился на поверхность пленочного фотокатализатора из водного раствора. За изменением поверхностной концентрации красителя при облучении, а также в темновых условиях (после предварительного экспонирования в течение 30 мин) следили по величине диффузного отражения (R) на длине волны 530 нм (соответствует максимуму поглощения адсорбированного красителя), которая пересчитывалась в величину, пропорциональную поверхностной концентрации (Γ), по формуле $\Gamma \sim (1 - R)^2/2R$. Облучение фотокатализаторов осуществлялось в контакте с воздушной средой. При определении фотокаталитической активности зондовый краситель наносился на поверхность фотокатализатора до начала облучения, а при исследовании наведенной окислительной активности — спустя фиксированное время (30 мин) после прекращения облучения. В качестве источника светового излучения использовалась линия 365 нм ртутной лампы высокого давления Philips НРК 125 Вт (интенсивность светового потока ~ 10 мВт/см²). Результаты измерений представлены на рис. 4.17.

При непрерывном УФ-облучении (рис. 4.17-А) наибольшую фотокаталитическую активность проявляли гетероструктуры $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$, а наименьшую — образцы исходного TiO_2 . Однако через 30 мин после выключения освещения (рис. 4.17-Б) у исходного оксида титана практически не наблюдалось остаточной фотокаталитической активности, в то время как образцы $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ продолжали демонстрировать конечную скорость фотокатализа. Данное наблюдение также подтверждает, что исследуемые нано-гетероструктуры обладают функцией накопления фотогенерированного заряда вследствие его пространственного разделения.

Для дополнительного подтверждения пролонгированного действия фотокатализаторов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ после прекращения освещения были проведены исследова-

¹ Автор выражает благодарность проф. Д. В. Свиридову (БГУ, г. Минск) за любезно предоставленные экспериментальные данные

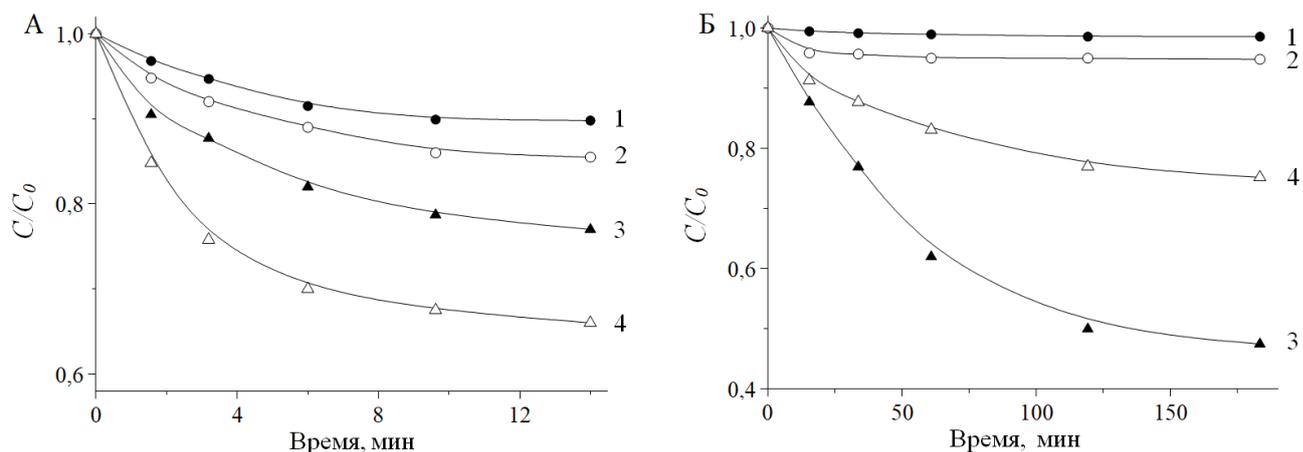


Рис. 4.17. А) Изменение концентрации зондового красителя на поверхности: подложки (1) и фотокатализаторов TiO_2 (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ (4) в процессе УФ облучения. Содержание MoO_3 и $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ 20 мольн. %. Б) Изменение концентрации зондового красителя на поверхности: подложки (1) и фотокатализаторов TiO_2 (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ (4), которые подвергались предварительному УФ-облучению в течение 30 мин. Содержание MoO_3 и $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ 20 мольн. %.

ния их фотобиоцидных свойств. Эксперимент заключался в следующем. Образцы исследуемых наногетероструктур закрепляли при помощи пленки агар-агара в чашках Петри и после облучения, либо спустя определенное время, к ним добавляли раствор агар-агара (5%), содержащий бактерии *E. coli*. После инкубирования в течение 48 ч при 37°C проводился подсчет колоний над экспонированным и неэкспонированным фотокатализатором. В случае образцов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ наведенная фотокаталитическая активность сохранялась до 5 часов после выключения освещения (4 часа для $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$). Эта фотокаталитическая активность, связанная с накоплением фотогенерированного заряда, придает поверхности облученного образца выраженные патофизиологические свойства. Как видно из рис. 4.18, предварительно экспонированная пленка $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ в течение многих часов после облучения сохраняет способность инактивировать патогенные микроорганизмы (количество колоний бактерий, выросших на поверхности предварительно облученного фотокатализатора $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ оказалось гораздо меньше, чем на необлученной поверхности). Таким образом, исследованные образцы обладают высокой антибактериальной активностью в течение длительного времени после прекращения освещения, что делает их весьма перспективными для фотокаталитических применений.

Таким образом, в данной работе были исследованы фотоиндуцированные реакции радикалов в наногетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ и релаксационные процессы

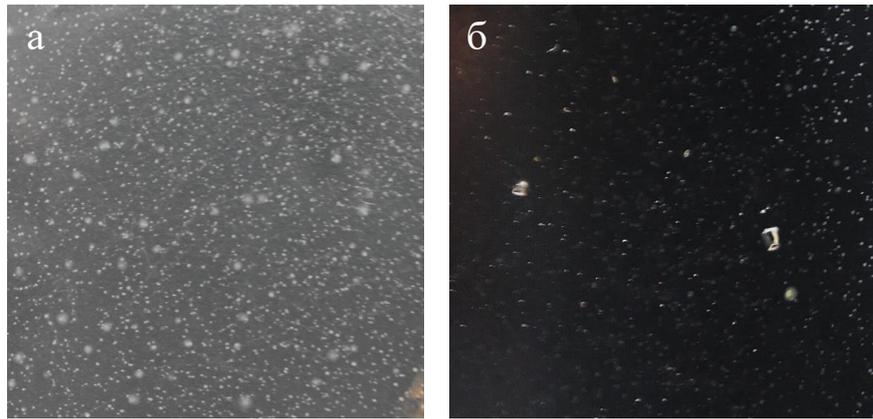


Рис. 4.18. Микрофотографии колоний *E.coli*, сформировавшихся в результате инкубирования на поверхности фотокатализатора $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_5$: не облученного светом (а); предварительно облученного в течение 30 мин, а затем выдержанного в темноте в течение 4 ч до момента внесения микроорганизмов (б).

в них. Азотные центры как наиболее фоточувствительные были использованы в качестве своеобразных «маркеров» для изучения процессов перераспределения фотовозбужденных носителей заряда в исследуемых структурах. Установлено, что время релаксации ПЦ (и, соответственно, фотовозбужденных носителей заряда) в структуре TiO_2 резко увеличивается до нескольких часов в случае, когда данный полупроводник входит в состав гетероперехода. Рост времени жизни фотоиндуцированных носителей заряда можно объяснить подавлением рекомбинации вследствие их пространственного разделения (локализации в разных полупроводниковых решетках, составляющих гетеропереход), что в свою очередь приводит к эффекту накопления заряда в таких структурах. В дальнейшем фотоаккумулированные электроны и дырки могут захватываться адсорбированными молекулами воды и кислорода с образованием активных в фотокатализе пероксидных форм, что имеет первостепенное значение для практического применения наногетеропереходов в качестве основных элементов фотокаталитических систем очистки окружающей среды. Также важным методологическим аспектом работы является продемонстрированная возможность определения положения энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне полупроводников, входящих в состав гетеропереходов, с использованием метода электронного парамагнитного резонанса.

Основные результаты и выводы главы 4

1. Показано, что ЭПР-спектроскопия является удобным и эффективным инструментом для идентификации и количественного анализа дефектов в мезокристаллах на основе TiO_2 . В указанных структурах, синтезированных с использованием PEG-6000 в качестве матрицы, путем компьютерного моделирования экспериментальных спектров ЭПР были обнаружены следующие дефекты: Ti^{3+} -центры в локальном окружении фтора, OH^\bullet -радикалы, оборванные связи углерода, а также O_2^- -радикалы, регистрирующиеся только при освещении.

2. При изучении серии образцов мезокристаллов TiO_2 с различными временами отжига установлено, что максимальная концентрация Ti^{3+}/F центров и O_2^- -радикалов наблюдается в образцах TiO_2 -4Г. Обнаружено, что с ростом времени отжига образцов снижается степень упорядоченности составляющих их нанокристаллитов TiO_2 . В частности, при времени отжига 8 часов происходит разрушение мезокристаллов и образование ансамблей наночастиц TiO_2 , в результате чего в данном образце появляется новый тип ПЦ — Ti^{3+} /кислородная вакансия.

3. Методом ЭПР изучены наногетероструктуры $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. Установлено, что в образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ присутствуют радикалы азота (легирующая примесь в TiO_2), концентрация которых резко возрастает при освещении в широком диапазоне спектра, а также Ti^{3+} -центры поверхностной и объемной локализации. При низкой температуре дополнительно регистрируются центры типа Mo^{5+} . В образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ методом ЭПР выявлены парамагнитные ионы ванадия V^{4+} в очень высокой локальной концентрации. При низких температурах концентрация указанных центров резко возрастает, при этом становится видна сверхтонкая структура резонансных линий ЭПР. В спектрах ЭПР также были обнаружены линии, соответствующие Ti^{3+} , Mo^{5+} и N^\bullet -центрам, однако их интенсивность по сравнению с линией от V^{4+} была недостаточной для детального анализа. Также методом ЭПР было установлено положение уровней дефектов в запрещенных зонах указанных оксидов, что позволило построить для них соответствующие зонные диаграммы.

4. Разработана методика изучения процессов накопления заряда в наногетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ на основе метода ЭПР-спектроскопии с использованием N^\bullet -радикалов в качестве фоточувствительной «метки». Полученные при помощи данной методики релаксационные кривые интенсивности сигнала ЭПР до и после освещения однозначно указывают на сохранение зарядового состояния ПЦ в образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ в течение длительного времени (порядка 4 часов после прекращения освещения), в то время как в образцах TiO_2 про-

цессы релаксации занимают не более 1 часа. Данный результат показывает, что исследуемые структуры обладают важным с практической точки зрения свойством накопления фотогенерированного заряда, что подтверждается фотокаталитическими экспериментами.

Заключение

В работе исследованы фотоиндуцированные реакции парамагнитных дефектов в образцах на основе диоксида титана различной морфологии (нано- и микрокристаллы, мезокристаллы, гетероструктуры) и с варьируемым химическим составом. Получены следующие основные результаты:

1. Установлено, что основными типами парамагнитных центров в легированном углеродом TiO_2 являются CO_2^- радикалы и оборванные связи углерода. Предложены механизмы их формирования. Показано, что данные дефекты меняют свое зарядовое состояние при освещении светом видимого диапазона спектра.

2. Продемонстрирована корреляция между концентрацией азотных дефектов в образцах нанокристаллического N- TiO_2 , величиной фотопроводимости в них и скоростью фотокатализа.

3. Методом ЭПР изучены фотоиндуцированные реакции N^\bullet -радикалов в образцах легированного азотом TiO_2 , синтезированных методом пиролиза аэрозолей. Проведено численное моделирование указанных реакций, результаты которого соответствуют эксперименту. Предложена зонная диаграмма образцов, выявлены оптимальные параметры их синтеза.

4. Разработана методика исследования временной стабильности оптоэлектронных свойств образцов N- TiO_2 , основанная на спектроскопии ЭПР и диффузного отражения света. При помощи данной методики выявлена трансформация парамагнитных N^\bullet -радикалов в образцах в непарамагнитные при сохранении неизменным общего количества азотной примеси. Обнаружена температурная зависимость скорости данного процесса, получена оценка энергии его активации: $E_a = 0,45 \pm 0,24$ эВ. Установлено, что длительное хранение при температурах вплоть до 80°C не приводит к снижению фотокаталитической активности образцов.

5. В мезокристаллах TiO_2 , синтезированных с использованием PEG-6000 в качестве матрицы, зарегистрированы следующие парамагнитные дефекты: Ti^{3+} -центры в локальном окружении фтора, замещающего кислород в решетке TiO_2 , OH^\bullet -радикалы, оборванные связи углерода а также O_2^- -радикалы, зарегистрированные только при освещении. Установлено, что с ростом времени отжига мезокристаллов снижается степень упорядоченности составляющих их нанокристаллитов TiO_2 . В частности, при времени отжига 8 часов происходит разрушение мезокристаллов и образование ансамблей наночастиц оксида титана, в результате чего в данном образце появляется новый тип ПЦ — Ti^{3+} /кислородная вакансия.

6. Методом ЭПР изучены наногетероструктуры $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. Установлено, что в образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ присутствуют N^\bullet -радикалы (легирующая примесь в TiO_2), концентрация которых резко возрастает при освещении в широком диапазоне спектра, а также Ti^{3+} -центры поверхностной и объемной локализации. При низкой температуре дополнительно регистрируются центры типа Mo^{5+} . В образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ выявлены парамагнитные ионы ванадия V^{4+} в очень высокой локальной концентрации и с сильным обменным взаимодействием, а также Ti^{3+} , Mo^{5+} и N^\bullet центры в значительно более низкой концентрации. Методом ЭПР было установлено положение энергетических уровней дефектов в запрещенных зонах указанных оксидов, что позволило построить для них соответствующие зонные диаграммы.

7. Разработана методика изучения процессов накопления заряда в наногетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ на основе метода ЭПР-спектроскопии с использованием N^\bullet -радикалов в качестве фоточувствительной «метки». Полученные при помощи указанной методики релаксационные кривые интенсивности сигнала ЭПР до и после освещения однозначно указывают на сохранение зарядового состояния ПЦ в образцах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ в течение длительного времени (порядка 4 часов после прекращения освещения), в то время как в образцах TiO_2 процессы релаксации занимают не более 1 часа. Данный результат показывает, что исследуемые структуры обладают важным с практической точки зрения свойством накопления фотовозбужденных носителей заряда.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю профессору Елизавете Александровне Константиновой за предоставление интересной темы научной работы, за чуткое руководство и неоценимую помощь как в рабочих, так и в жизненных вопросах.

Автор благодарит профессора химического факультета МГУ М. Н. Румянцеву за помощь в экспериментах по спектроскопии РФЭС и по определению удельной площади поверхности образцов методом БЭТ. Автор выражает благодарность заведующему лабораторией новых материалов для солнечной энергетики ФНМ МГУ А. Б. Тарасову за предоставленные образцы и экспериментальные данные по спектроскопии диффузного отражения, по рентгеноструктурному анализу и фотокатализу, а также за многочисленные полезные дискуссии по теме работы. За предоставленные образцы автор также благодарит профессора Х. Киша (университет имени Фридриха–Александра, г. Эрланген, Германия), профессора Д. В. Свиридова (БГУ, г. Минск) и доцента ФНМ МГУ О. В. Бойцову.

Помимо этого автор хотел бы поблагодарить своих коллег и соавторов Н. Т. Ле, Д. М. Дейген, А. С. Воронцова, Г. В. Трусова, В. Г. Кытина и А. И. Кокорина, а также сотрудников НИЦ «Курчатовский институт» В. А. Демина, А. А. Анциферову, В. Ф. Демина и Ю. П. Бузулукова за плодотворную совместную работу.

Отдельная благодарность выражается заведующему кафедрой общей физики и молекулярной электроники профессору П. К. Кашкарову за возможность выполнения работы на кафедре и всестороннюю поддержку, а также всему научно-педагогическому коллективу кафедры за помощь в работе и неизменную доброжелательность.

Особую благодарность автор выражает своим родителям Н. В. Миннехановой и А. М. Миннеханову, а также всем своим друзьям, родным и близким за бесценную моральную поддержку во время выполнения работы.

Литература

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // [Nature](#). 1972. Vol. 238. P. 37.
2. Frank S. N., Bard A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder // [Journal of the American Chemical Society](#). 1977. Vol. 99, no. 1. P. 303–304.
3. Frank S. N., Bard A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders // [The Journal of Physical Chemistry](#). 1977. Vol. 81, no. 15. P. 1484–1488.
4. Hsiao C.-Y., Lee C.-L., Ollis D. F. Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH_2Cl_2), chloroform (CHCl_3), and carbon tetrachloride (CCl_4) with illuminated TiO_2 photocatalyst // [Journal of Catalysis](#). 1983. Vol. 82, no. 2. P. 418–423.
5. Pruden A. L., Ollis D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water // [Journal of Catalysis](#). 1983. Vol. 82, no. 2. P. 404 – 417.
6. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films // [Nature](#). 1991. — Oct. Vol. 353. P. 737.
7. Pan J., Leygraf C., Thierry D., Ektessabi A. M. Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO_2 films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering // [Journal of Biomedical Materials Research](#). 1997. Vol. 35, no. 3. P. 309–318.
8. Heidenau F., Mittelmeier W., Detsch R. et al. A novel antibacterial titania coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization // [Journal of Materials Science: Materials in Medicine](#). 2005. — Oct. Vol. 16, no. 10. P. 883–888.
9. Karunagaran B., Uthirakumar P., Chung S. et al. TiO_2 thin film gas sensor for monitoring ammonia // [Materials Characterization](#). 2007. Vol. 58, no. 8. P. 680 – 684. XIV International Materials Research Congress.
10. Wang R., Hashimoto K., Fujishima A. et al. Light-induced amphiphilic surfaces // [Nature](#). 1997. Vol. 388. P. 431.
11. Carp O., Huisman C., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // [Progress in Solid State Chemistry](#). 2004. Vol. 32, no. 1. P. 33 – 177.
12. Henderson M. A. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis // [Surface Science Reports](#). 2011. Vol. 66, no. 6. P. 185 – 297.

13. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides // *Science*. 2001. Vol. 293, no. 5528. P. 269–271.
14. Zaleska A., Grabowska E., Sobczak J. W. et al. Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 89, no. 3. P. 469 – 475.
15. Anpo M. Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method // *Pure. Appl. Chem.* 2000. Vol. 72. P. 1787.
16. Hu Y., Tsai H.-L., Huang C.-L. Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles // *Journal of the European Ceramic Society*. 2003. Vol. 23, no. 5. P. 691 – 696.
17. Nicholls D. Complexes and first-row transition elements. Macmillan London, 1974. P. 215. ISBN: 0333170881.
18. Landmann M., Rauls E., Schmidt W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. Vol. 24, no. 19. P. 195503.
19. Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chemical Reviews*. 2007. Vol. 107, no. 7. P. 2891–2959.
20. Damodaran V. B., Bhatnagar D., Leszczak V., Popat K. C. Titania nanostructures: a biomedical perspective // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 37149–37171.
21. Moellmann J., Ehrlich S., Tonner R., Grimme S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. Vol. 24, no. 42. P. 424206.
22. Amores J. M. G., Escribano V. S., Busca G. Anatase crystal growth and phase transformation to rutile in high-area TiO₂, MoO₃-TiO₂ and other TiO₂-supported oxide catalytic systems // *J. Mater. Chem.* 1995. Vol. 5. P. 1245–1249.
23. Wisitsoraat A., Tuantranont A., Comini E. et al. Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiO_x doped TiO₂ thin films // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517, no. 8. P. 2775 – 2780.
24. Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A. J. Electronic and optical properties of anatase TiO₂ // *Phys. Rev. B*. 2000. — Mar. Vol. 61. P. 7459–7465.
25. Hosaka N., Sekiya T., Satoko C., Kurita S. Optical Properties of Single-Crystal Anatase TiO₂ // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1997. Vol. 66, no. 3. P. 877–880.

26. Amtout A., Leonelli R. Optical properties of rutile near its fundamental band gap // [Phys. Rev. B](#). 1995. — Mar. Vol. 51. P. 6842–6851.
27. Glassford K. M., Chelikowsky J. R. Optical properties of titanium dioxide in the rutile structure // [Phys. Rev. B](#). 1992. — Feb. Vol. 45. P. 3874–3877.
28. Koelsch M., Cassaignon S., Minh C. T. T. et al. Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium // [Thin Solid Films](#). 2004. Vol. 451-452, no. Supplement C. P. 86–92.
29. Li J.-G., Ishigaki T., Sun X. Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties // [The Journal of Physical Chemistry C](#). 2007. Vol. 111, no. 13. P. 4969–4976.
30. Thomas A. G., Flavell W. R., Mallick A. K. et al. Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO₂ single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy // [Phys. Rev. B](#). 2007. — Jan. Vol. 75. P. 035105.
31. Park J.-Y., Lee C.-H., Jung K.-W., Jung D.-W. Structure Related Photocatalytic Properties of TiO₂ // [Bulletin of the Korean Chemical Society](#). 2009. Vol. 30, no. 2. P. 402–404.
32. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // [Surface Science Reports](#). 2003. Vol. 48, no. 5. P. 53 – 229.
33. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // [Chemical Reviews](#). 1995. Vol. 95, no. 1. P. 69–96.
34. Wang Y., Huang Y., Ho W. et al. Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation // [Journal of Hazardous Materials](#). 2009. Vol. 169, no. 1. P. 77 – 87.
35. Su C., Tseng C.-M., Chen L.-F. et al. Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide // [Thin Solid Films](#). 2006. Vol. 498, no. 1. P. 259 – 265. Proceedings of The Third Asian Conference on Chemical Vapor Deposition (Third Asian-CVD),.
36. Fox M. A., Dulay M. T. Heterogeneous photocatalysis // [Chemical Reviews](#). 1993. Vol. 93, no. 1. P. 341–357.
37. Liu H., Cheng S., Wu M. et al. Photoelectrocatalytic Degradation of Sulfosalicylic Acid and Its Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation // [The Journal of Physical Chemistry A](#). 2000. Vol. 104, no. 30. P. 7016–7020.
38. Yu J., Yu H., Ao C. et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO₂ thin films // [Thin Solid Films](#). 2006. Vol. 496, no. 2. P. 273 – 280.

39. Zhu Y., Shi J., Zhang Z. et al. Development of a Gas Sensor Utilizing Chemiluminescence on Nanosized Titanium Dioxide // [Analytical Chemistry](#). 2002. Vol. 74, no. 1. P. 120–124.
40. Пармон В. Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы. Сборник научных трудов / Под ред. К. И. Замираева, В. Н. Пармона. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7–17. ISBN: 5-02-029207-9.
41. Oppenlander T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) — Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. New York: John Wiley & Sons, 2007. P. 383. ISBN: 978-3-527-61089-1.
42. Testino A., Bellobono I. R., Buscaglia V. et al. Optimizing the Photocatalytic Properties of Hydrothermal TiO₂ by the Control of Phase Composition and Particle Morphology. A Systematic Approach // [Journal of the American Chemical Society](#). 2007. Vol. 129, no. 12. P. 3564–3575.
43. Савинов Е. Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 11. С. 52–56.
44. Liqiang J., Yichun Q., Baiqi W. et al. Review of photoluminescence performance of nanosized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity // [Solar Energy Materials and Solar Cells](#). 2006. Vol. 90, no. 12. P. 1773 – 1787.
45. Serpone N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis // [Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry](#). 1997. Vol. 104, no. 1. P. 1 – 12.
46. Serpone N., Lawless D., Khairutdinov R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? // [The Journal of Physical Chemistry](#). 1995. Vol. 99, no. 45. P. 16646–16654.
47. Shan A. Y., Ghazi T. I. M., Rashid S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review // [Applied Catalysis A: General](#). 2010. Vol. 389, no. 1. P. 1 – 8.
48. Zhu B., Zou L. Trapping and decomposing of color compounds from recycled water by TiO₂ coated activated carbon // [Journal of Environmental Management](#). 2009. Vol. 90, no. 11. P. 3217 – 3225.
49. Peter L. M. Dynamic aspects of semiconductor photoelectrochemistry // [Chemical Reviews](#). 1990. Vol. 90, no. 5. P. 753–769.

50. Bicelli L. A review of photoelectrochemical methods for the utilization of solar energy // [Surface Technology](#). 1983. Vol. 20, no. 4. P. 357 – 381. Special Issue on Solar Surfaces.
51. Wikipedia. Sunlight — Wikipedia, The Free Encyclopedia. 2017. [Online; accessed 03-Dec-2017]. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight>.
52. Zhang R., Gao L., Zhang Q. Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO₂ prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium // [Chemosphere](#). 2004. Vol. 54, no. 3. P. 405 – 411.
53. Islam A., Sugihara H., Hara K. et al. Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Square Planar Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes // [Inorganic Chemistry](#). 2001. Vol. 40, no. 21. P. 5371–5380.
54. Zoski C. G. Handbook of Electrochemistry. Elsevier B.V. Amsterdam, 2007. P. 892. ISBN: [978-0-444-51958-0](#).
55. Lee H.-S., Woo C.-S., Youn B.-K. et al. Bandgap Modulation of TiO₂ and its Effect on the Activity in Photocatalytic Oxidation of 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol // [Topics in Catalysis](#). 2005. — Jul. Vol. 35, no. 3. P. 255–260.
56. Wang Y., Herron N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties // [The Journal of Physical Chemistry](#). 1991. Vol. 95, no. 2. P. 525–532.
57. Reddy K. M., Manorama S. V., Reddy A. R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles // [Materials Chemistry and Physics](#). 2003. Vol. 78, no. 1. P. 239 – 245.
58. Anpo M., Shima T., Kodama S., Kubokawa Y. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates // [The Journal of Physical Chemistry](#). 1987. Vol. 91, no. 16. P. 4305–4310.
59. Zhang Z., Wang C.-C., Zakaria R., Ying J. Y. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts // [The Journal of Physical Chemistry B](#). 1998. Vol. 102, no. 52. P. 10871–10878.
60. Berger T., Lana-Villarreal T., Monllor-Satoca D., Gómez R. Thin Films of Rutile Quantum-size Nanowires as Electrodes: Photoelectrochemical Studies // [The Journal of Physical Chemistry C](#). 2008. Vol. 112, no. 40. P. 15920–15928.
61. Iwasaki M., Hara M., Kawada H. et al. Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light // [Journal of Colloid and Interface Science](#). 2000. Vol. 224, no. 1. P. 202 – 204.

62. Shah S. I., Li W., Huang C.-P. et al. Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles // [Proceedings of the National Academy of Sciences](#). 2002. Vol. 99, no. suppl 2. P. 6482–6486.
63. Borgarello E., Kiwi J., Graetzel M. et al. Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles // [Journal of the American Chemical Society](#). 1982. Vol. 104, no. 11. P. 2996–3002.
64. Rupa A. V., Divakar D., Sivakumar T. Titania and Noble Metals Deposited Titania Catalysts in the Photodegradation of Tartazine // [Catalysis Letters](#). 2009. — Sep. Vol. 132, no. 1. P. 259–267.
65. Klosek S., Raftery D. Visible Light Driven V-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol // [The Journal of Physical Chemistry B](#). 2001. Vol. 105, no. 14. P. 2815–2819.
66. Choi W., Termin A., Hoffmann M. R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics // [The Journal of Physical Chemistry](#). 1994. Vol. 98, no. 51. P. 13669–13679.
67. Chung J.-H., Choe Y.-S., Kim D.-S. Effect of low energy oxygen ion beam on optical and electrical characteristics of dual ion beam sputtered SnO₂ thin films // [Thin Solid Films](#). 1999. Vol. 349, no. 1. P. 126 – 129.
68. Yamashita H., Honda M., Harada M. et al. Preparation of Titanium Oxide Photocatalysts Anchored on Porous Silica Glass by a Metal Ion-Implantation Method and Their Photocatalytic Reactivities for the Degradation of 2-Propanol Diluted in Water // [The Journal of Physical Chemistry B](#). 1998. Vol. 102, no. 52. P. 10707–10711.
69. Yu J. C., Zhang L., Zheng Z., Zhao J. Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity // [Chemistry of Materials](#). 2003. Vol. 15, no. 11. P. 2280–2286.
70. Ohno T., Mitsui T., Matsumura M. Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light // [Chemistry Letters](#). 2003. Vol. 32, no. 4. P. 364–365.
71. Yu J. C., Yu, Ho et al. Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders // [Chemistry of Materials](#). 2002. Vol. 14, no. 9. P. 3808–3816.
72. Treschev S. Y., Chou P.-W., Tseng Y.-H. et al. Photoactivities of the visible-light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation // [Applied Catalysis B: Environmental](#). 2008. Vol. 79, no. 1. P. 8 – 16.

73. Akihiko H., Miwako Y., Hiroaki T., Seishiro I. A Promoting Effect of NH_4F Addition on the Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO_2 Films // [Chemistry Letters](#). 1998. Vol. 27, no. 8. P. 707–708.
74. Beranek R., Neumann B., Sakthivel S. et al. Exploring the electronic structure of nitrogen-modified TiO_2 photocatalysts through photocurrent and surface photovoltage studies // [Chemical Physics](#). 2007. Vol. 339, no. 1. P. 11–19. Doping and Functionalization of Photoactive Semiconducting Metal Oxides.
75. Sakthivel S., Kisch H. Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide // [ChemPhysChem](#). 2003. Vol. 4, no. 5. P. 487–490.
76. Nakamura R., Tanaka T., Nakato Y. Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO_2 Film Electrodes // [The Journal of Physical Chemistry B](#). 2004. Vol. 108, no. 30. P. 10617–10620.
77. Reddy K. M., Baruwati B., Jayalakshmi M. et al. S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: Synthesis, characterization and redox charge transfer study // [Journal of Solid State Chemistry](#). 2005. Vol. 178, no. 11. P. 3352 – 3358.
78. Neumann B., Bogdanoff P., Tributsch H. et al. Electrochemical Mass Spectroscopic and Surface Photovoltage Studies of Catalytic Water Photooxidation by Undoped and Carbon-Doped Titania // [The Journal of Physical Chemistry B](#). 2005. Vol. 109, no. 35. P. 16579–16586.
79. Ihara T., Miyoshi M., Iriyama Y. et al. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping // [Applied Catalysis B: Environmental](#). 2003. Vol. 42, no. 4. P. 403 – 409.
80. Martyanov I. N., Uma S., Rodrigues S., Klabunde K. J. Structural defects cause TiO_2 -based photocatalysts to be active in visible light // [Chem. Commun](#). 2004. P. 2476–2477.
81. Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ Powders // [The Journal of Physical Chemistry B](#). 2003. Vol. 107, no. 23. P. 5483–5486.
82. Livraghi S., Paganini M. C., Giamello E. et al. Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light // [Journal of the American Chemical Society](#). 2006. Vol. 128, no. 49. P. 15666–15671.
83. Batzill M., Morales E. H., Diebold U. Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO_2 Rutile and Anatase // [Phys. Rev. Lett](#). 2006. Vol. 96. P. 026103.

84. Wang J., Tafen D. N., Lewis J. P. et al. Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanobelts // [Journal of the American Chemical Society](#). 2009. Vol. 131, no. 34. P. 12290–12297.
85. Kuznetsov V. N., Serpone N. Visible Light Absorption by Various Titanium Dioxide Specimens // [The Journal of Physical Chemistry B](#). 2006. Vol. 110, no. 50. P. 25203–25209.
86. Lu T.-C., Wu S.-Y., Lin L.-B., Zheng W.-C. Defects in the reduced rutile single crystal // [Physica B: Condensed Matter](#). 2001. Vol. 304, no. 1. P. 147 – 151.
87. Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N. Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts. 2. Optical Characterization, Photocatalysis, and Potential Application to Air Purification // [Chemistry of Materials](#). 2005. Vol. 17, no. 10. P. 2596–2602.
88. Sakthivel S., Kisch H. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide // [Angewandte Chemie International Edition](#). 2003. Vol. 42, no. 40. P. 4908–4911.
89. Lin X., Rong F., Ji X., Fu D. Carbon-doped mesoporous TiO₂ film and its photocatalytic activity // [Microporous and Mesoporous Materials](#). 2011. Vol. 142, no. 1. P. 276 – 281.
90. Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A. Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide // [Chemistry of Materials](#). 2005. Vol. 17, no. 26. P. 6656–6665.
91. Lee H. J., Chang D. W., Park S.-M. et al. CdSe quantum dot (QD) and molecular dye hybrid sensitizers for TiO₂ mesoporous solar cells: working together with a common hole carrier of cobalt complexes // [Chem. Commun.](#) 2010. Vol. 46. P. 8788–8790.
92. Park H., Choi W. Effects of TiO₂ Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors // [The Journal of Physical Chemistry B](#). 2004. Vol. 108, no. 13. P. 4086–4093.
93. Monllor-Satoca D., Lana-Villarreal T., Gómez R. Effect of Surface Fluorination on the Electrochemical and Photoelectrocatalytic Properties of Nanoporous Titanium Dioxide Electrodes // [Langmuir](#). 2011. Vol. 27, no. 24. P. 15312–15321.
94. Franch M. I., Peral J., Domenech X., Ayllon J. A. Aluminium(iii) adsorption: a soft and simple method to prevent TiO₂ deactivation during salicylic acid photodegradation // [Chem. Commun.](#) 2005. P. 1851–1853.
95. Maurino V., Minero C., Pelizzetti E. et al. Influence of Zn(II) adsorption on the photocatalytic activity and the production of H₂O₂ over irradiated TiO₂ // [Research on Chemical Intermediates](#). 2007. Vol. 33, no. 3. P. 319–332.
96. Zhao D., Chen C., Wang Y. et al. Surface Modification of TiO₂ by Phosphate: Effect on Photocatalytic Activity and Mechanism Implication // [The Journal of Physical Chemistry](#)

- C. 2008. Vol. 112, no. 15. P. 5993–6001.
97. Rajeshwar K., de Tacconi N. R., Chenthamarakshan C. R. Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance // [Chemistry of Materials](#). 2001. Vol. 13, no. 9. P. 2765–2782.
98. Kamat P. V., Tvrđy K., Baker D. R., Radich J. G. Beyond Photovoltaics: Semiconductor Nanoarchitectures for Liquid-Junction Solar Cells // [Chemical Reviews](#). 2010. Vol. 110, no. 11. P. 6664–6688.
99. Georgieva J., Arnyanov S., Valova E. et al. Enhanced photocatalytic activity of electrosynthesised tungsten trioxide–titanium dioxide bi-layer coatings under ultraviolet and visible light illumination // [Electrochemistry Communications](#). 2007. Vol. 9, no. 3. P. 365–370.
100. Ke D., Liu H., Peng T. et al. Preparation and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposite particles // [Materials Letters](#). 2008. Vol. 62, no. 3. P. 447–450.
101. Baker D. R., Kamat P. V. Photosensitization of TiO₂ Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures // [Advanced Functional Materials](#). 2009. Vol. 19, no. 5. P. 805–811.
102. Bedja I., Kamat P. V. Capped Semiconductor Colloids. Synthesis and Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ Capped SnO₂ Nanocrystallites // [The Journal of Physical Chemistry](#). 1995. Vol. 99, no. 22. P. 9182–9188.
103. Liu D., Kamat P. V. Photoelectrochemical behavior of thin cadmium selenide and coupled titania/cadmium selenide semiconductor films // [The Journal of Physical Chemistry](#). 1993. Vol. 97, no. 41. P. 10769–10773.
104. Beranek R., Kisch H. A Hybrid Semiconductor Electrode for Wavelength-Controlled Switching of the Photocurrent Direction // [Angewandte Chemie International Edition](#). 2008. Vol. 47, no. 7. P. 1320–1322.
105. Tatsuma T., Takeda S., Saitoh S. et al. Bactericidal effect of an energy storage TiO₂-WO₃ photocatalyst in dark // [Electrochemistry Communications](#). 2003. Vol. 5, no. 9. P. 793 – 796.
106. Takahashi Y., Tatsuma T. Visible light-induced photocatalysts with reductive energy storage abilities // [Electrochemistry Communications](#). 2008. Vol. 10, no. 9. P. 1404 – 1407.
107. Takahashi Y., Ngaotrakanwivat P., Tatsuma T. Energy storage TiO₂-MoO₃ photocatalysts // [Electrochimica Acta](#). 2004. Vol. 49, no. 12. P. 2025 – 2029.
108. Riboni F., Bettini L. G., Bahnemann D. W., Selli E. WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ photocatalysts: effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides //

- Catalysis Today*. 2013. Vol. 209, no. Supplement C. P. 28–34.
109. Гринвуд Н. Н., Эрншо А. Химия элементов т.2. М.: Бином, 2008. С. 670. ISBN: 9785947743746.
110. Ахметов Т. Г., Порфирьев Р. Т., Гайсин Л. Г. и др. Химическая технология неорганических веществ. Книга 1. М.: Высшая школа, 2002. С. 688. ISBN: 5060042448.
111. Brinker C., Scherer G. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Elsevier Science Amsterdam, 2013. P. 912. ISBN: 9780080571034.
112. Keshmiri M., Troczynski T., Mohseni M. Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol-gel TiO₂ photocatalytic coatings // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 128, no. 2. P. 130 – 137.
113. Muggli D. S., McCue J. T., Falconer J. L. Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO₂ // *Journal of Catalysis*. 1998. Vol. 173, no. 2. P. 470–483.
114. Jones R. Fundamental Principles of Sol-gel Technology. Institute of Metals, London, 1989. P. 128. ISBN: 9780901462695.
115. Филиппов Е. А., Палков А. С., Кокорин И. И. Золь-гель процесс // *Радиохимия*. 1980. Т. 22, № 3. С. 305–315.
116. Ángel-Sánchez K. D., Vázquez-Cuchillo O., Aguilar-Elguezabal A. et al. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: Effect of synthesis route // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 139, no. 2. P. 423–430.
117. Manaia E. B., Kaminski R. C. K., Oliveira A. G. et al. Multifunction hexagonal liquid-crystal containing modified surface TiO₂ nanoparticles and terpinen-4-ol for controlled release // *International Journal of Nanomedicine*. 2015. Vol. 2015:10, no. 1. P. 811–819.
118. Sugimoto T., Zhou X., Muramatsu A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method: 4. Shape control // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. Vol. 259, no. 1. P. 53–61.
119. Jun Y.-w., Casula M. F., Sim J.-H. et al. Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO₂ Nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. Vol. 125, no. 51. P. 15981–15985.
120. Kudo A. Photocatalyst Materials for Water Splitting // *Catalysis Surveys from Asia*. 2003. Vol. 7, no. 1. P. 31–38.
121. Venkatachalam S., Hayashi H., Ebina T., Nanjo H. *Preparation and Characterization of Nanostructured TiO₂ Thin Films by Hydrothermal and Anodization Methods* // *Optoelectronics — Advanced Materials and Devices* / Ed. by S. L. Pyshkin, J. M. Ballato. Rijeka:

- InTech, 2013.
122. Yu J. C., Yu J., Ho W., Zhang L. Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation // [Chem. Commun.](#) 2001. P. 1942–1943.
 123. Zhu Y., Li H., Koltypin Y. et al. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // [Chem. Commun.](#) 2001. P. 2616–2617.
 124. Corradi A. B., Bondioli F., Focher B. et al. Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanopowders // [Journal of the American Ceramic Society.](#) 2005. Vol. 88, no. 9. P. 2639–2641.
 125. Wu X., Jiang Q.-Z., Ma Z.-F. et al. Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation // [Solid State Communications.](#) 2005. Vol. 136, no. 9. P. 513–517.
 126. Ma G., Zhao X., Zhu J. Microwave Hydrothermal Synthesis Of Rutile TiO₂ Nanorods // [International Journal of Modern Physics B.](#) 2005. Vol. 19, no. 15n17. P. 2763–2768.
 127. Chhabra V., Pillai V., Mishra B. K. et al. Synthesis, Characterization, and Properties of Microemulsion-Mediated Nanophase TiO₂ Particles // [Langmuir.](#) 1995. Vol. 11, no. 9. P. 3307–3311.
 128. Inaba R., Fukahori T., Hamamoto M., Ohno T. Synthesis of nanosized TiO₂ particles in reverse micelle systems and their photocatalytic activity for degradation of toluene in gas phase // [Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.](#) 2006. Vol. 260, no. 1. P. 247 – 254.
 129. Jones A. C., Chalker P. R. Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides // [Journal of Physics D: Applied Physics.](#) 2003. Vol. 36, no. 6. P. R80.
 130. Choy K. Chemical vapour deposition of coatings // [Progress in Materials Science.](#) 2003. Vol. 48, no. 2. P. 57 – 170.
 131. van de Krol R., Goossens A., Schoonman J. Mott-Schottky Analysis of Nanometer-Scale Thin-Film Anatase TiO₂ // [Journal of The Electrochemical Society.](#) 1997. Vol. 144, no. 5. P. 1723–1727.
 132. Oh C. W., Seong G.-D. L., Park S. et al. Synthesis of nanosized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation and their photocatalytic activity // [Reaction Kinetics and Catalysis Letters.](#) 2005. Vol. 85, no. 2. P. 261–268.
 133. Jang H. D., Kim S.-K. Controlled synthesis of titanium dioxide nanoparticles in a modified diffusion flame reactor // [Materials Research Bulletin.](#) 2001. Vol. 36, no. 3. P. 627–637.
 134. Akpan U., Hameed B. The advancements in sol–gel method of doped-TiO₂ photocatalysts // [Applied Catalysis A: General.](#) 2010. Vol. 375, no. 1. P. 1–11.

135. Kometani N., Fujita A., Yonezawa Y. Synthesis of N-doped titanium oxide by hydrothermal treatment // [Journal of Materials Science](#). 2008. Vol. 43, no. 7. P. 2492–2498.
136. Ding X., Song X., Li P. et al. Efficient visible light driven photocatalytic removal of NO with aerosol flow synthesized B, N-codoped TiO₂ hollow spheres // [Journal of Hazardous Materials](#). 2011. Vol. 190, no. 1. P. 604–612.
137. Anpo M., Ichihashi Y., Takeuchi M., Yamashita H. Design of unique titanium oxide photocatalysts by an advanced metal ion-implantation method and photocatalytic reactions under visible light irradiation // [Research on Chemical Intermediates](#). 1998. Vol. 24, no. 2. P. 143–149.
138. Ghicov A., Macak J. M., Tsuchiya H. et al. Ion Implantation and Annealing for an Efficient N-Doping of TiO₂ Nanotubes // [Nano Letters](#). 2006. Vol. 6, no. 5. P. 1080–1082.
139. Eaton G., Eaton S., Barr D., Weber R. Quantitative EPR. Springer Vienna, 2010. P. 185. ISBN: [9783211929483](#).
140. Weil J., Bolton J. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. Wiley New York, 2007. P. 688. ISBN: [9780470084977](#).
141. Howe R. F., Gratzel M. EPR observation of trapped electrons in colloidal titanium dioxide // [The Journal of Physical Chemistry](#). 1985. Vol. 89, no. 21. P. 4495–4499.
142. Kokorin A. I. Electron Spin Resonance of Nanostructured Oxide Semiconductors // [Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors](#) / Ed. by A. I. Kokorin, D. Bahnemann. Boca Raton: CRC Press, 2003. ISBN: [9789067643825](#).
143. D'Arienzo M., Carbajo J., Bahamonde A. et al. Photogenerated Defects in Shape-Controlled TiO₂ Anatase Nanocrystals: A Probe To Evaluate the Role of Crystal Facets in Photocatalytic Processes // [Journal of the American Chemical Society](#). 2011. Vol. 133, no. 44. P. 17652–17661.
144. Konstantinova E. A., Gayvoronskiy V. Y., Timoshenko V. Y., Kashkarov P. K. Study of spin centers in nanocrystalline titanium dioxide with a high degree of photocatalytic activity // [Semiconductors](#). 2010. Vol. 44, no. 8. P. 1059–1063.
145. Nakaoka Y., Nosaka Y. ESR investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder // [Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry](#). 1997. Vol. 110, no. 3. P. 299–305.
146. Khan S. U. M., Al-Shahry M., Ingler W. B. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂ // [Science](#). 2002. Vol. 297, no. 5590. P. 2243–2245.

147. Hiroshi I., Yuka W., Kazuhito H. Carbon-doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst // [Chemistry Letters](#). 2003. Vol. 32, no. 8. P. 772–773.
148. Li Y., Hwang D.-S., Lee N. H., Kim S.-J. Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst // [Chemical Physics Letters](#). 2005. Vol. 404, no. 1. P. 25–29.
149. Valentin C. D., Finazzi E., Pacchioni G. et al. N-doped TiO₂: Theory and experiment // [Chemical Physics](#). 2007. Vol. 339, no. 1. P. 44–56. Doping and Functionalization of Photoactive Semiconducting Metal Oxides.
150. Kokorin A. I., Arakelyan V. M., Arutyunian V. M. Spectroscopic study of polycrystalline TiO₂ doped with vanadium // [Russian Chemical Bulletin](#). 2003. Vol. 52, no. 1. P. 93–97.
151. Kokorin A. I., Galkova T. N., Pergushov V. I., Doubinsky A. A. Spatial Distribution of V⁴⁺ Dopants in the Interface and Inside the Matrix of TiO₂ and ZrO₂ Nano-Particles // *Proceedings of the 14th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion – (QUANTSOL 2002)*. 2002. P. 13–16.
152. Goodman B., Raynor J. [Electron Spin Resonance of Transition Metal Complexes](#) // *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* / Ed. by H. Emeléus, A. Sharpe. Academic Press London, 1970. Vol. 13. P. 135–362. ISBN: 9780080578620.
153. Грунин В. С., Патрица И. Б., Давтян Г. Д. // *Физика твердого тела*. 1978. Т. 20, № 5. С. 1556–1558.
154. 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. Vol. 2. P. 3102–3109.
155. Zhou L., Smyth-Boyle D., O'Brien P. A Facile Synthesis of Uniform NH₄TiOF₃ Mesocrystals and Their Conversion to TiO₂ Mesocrystals // [Journal of the American Chemical Society](#). 2008. Vol. 130, no. 4. P. 1309–1320.
156. Zhou L., O'Brien P. Ammonium oxotrifluorotitanate: morphology control and conversion to anatase TiO₂ // [physica status solidi \(a\)](#). 2008. Vol. 205, no. 10. P. 2317–2323.
157. Olga B., Sadovnikov A., Yarov K. et al. New insights into polymer mediated formation of anatase mesocrystals // [Crystengcomm](#). 2017. Vol. 19, no. 24. P. 3281–3287.
158. Skorb E. V., Ustinovich E. A., Kulak A. I., Sviridov D. V. Photocatalytic activity of TiO₂:In₂O₃ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes // [Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry](#). 2008. Vol. 193, no. 2. P. 97–102.

159. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // [Journal of Magnetic Resonance](#). 2006. Vol. 178, no. 1. P. 42–55.
160. Shimizu T., Kumeda M., Kiriya Y. ESR studies on sputtered amorphous Si-C, Si-Ge and Ge-C films // [Solid State Communications](#). 1981. Vol. 37, no. 9. P. 699–703.
161. Morimoto A., Miura T., Kumeda M., Shimizu T. Defects in hydrogenated amorphous silicon-carbon alloy films prepared by glow discharge decomposition and sputtering // [Journal of Applied Physics](#). 1982. Vol. 53, no. 11. P. 7299–7305.
162. Serwicka E., Schlierkamp M. W., Schindler R. N. Localizations of Conduction Band Electrons in Polycrystalline TiO₂ Studied by ESR // [Zeitschrift Naturforschung Teil A](#). 1981. Vol. 36. P. 226–232.
163. Lunsford J. H., Jayne J. P. Formation of CO₂- Radical Ions When CO₂ is Adsorbed on Irradiated Magnesium Oxide // [The Journal of Physical Chemistry](#). 1965. Vol. 69, no. 7. P. 2182–2184.
164. Atkins P. W., Keen N., Symons M. C. R. Oxides and oxyions of the non-metals. Part II. CO₂- and NO₂ // [J. Chem. Soc.](#) 1962. P. 2873–2880.
165. Masakazu A., Takahito S., Yutaka K. ESR and Photoluminescence Evidence for the Photocatalytic Formation of Hydroxyl Radicals on Small TiO₂ Particles // [Chemistry Letters](#). 1985. Vol. 14, no. 12. P. 1799–1802.
166. Micic O. I., Zhang Y., Cromack K. R. et al. Trapped holes on titania colloids studied by electron paramagnetic resonance // [The Journal of Physical Chemistry](#). 1993. Vol. 97, no. 28. P. 7277–7283.
167. Poznyak S. K., Pergushov V. I., Kokorin A. I. et al. Structure and Electrochemical Properties of Species Formed as a Result of Cu(II) Ion Adsorption onto TiO₂ Nanoparticles // [The Journal of Physical Chemistry B](#). 1999. Vol. 103, no. 8. P. 1308–1315.
168. Livraghi S., Czoska A., Paganini M., Giamello E. Preparation and spectroscopic characterization of visible light sensitized N doped TiO₂ (rutile) // [Journal of Solid State Chemistry](#). 2009. Vol. 182, no. 1. P. 160–164.
169. Volkov A., Paula S., Deamer D. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers // [Bioelectrochemistry and Bioenergetics](#). 1997. Vol. 42, no. 2. P. 153–160. 13th International Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics.
170. McKean L. *Film Properties of Plastics and Elastomers*. Oxford Elsevier, 2012. P. 408. ISBN: [9781455728015](#).

171. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // [Chemical Reviews](#). 1995. Vol. 95, no. 3. P. 735–758.
172. Garcia-Belmonte G., Kytin V., Dittrich T., Bisquert J. Effect of humidity on the ac conductivity of nanoporous TiO₂ // [Journal of Applied Physics](#). 2003. Vol. 94, no. 8. P. 5261–5264.
173. Feng J., Yin M., Wang Z. et al. Facile synthesis of anatase TiO₂ mesocrystal sheets with dominant 001 facets based on topochemical conversion // [CrystEngComm](#). 2010. Vol. 12. P. 3425–3429.
174. Yang H. G., Sun C. H., Qiao S. Z. et al. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets // *Nature*. 2008. Vol. 453. P. 638.
175. Fujishima A., Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches // [Comptes Rendus Chimie](#). 2006. Vol. 9, no. 5. P. 750–760. Conversion photochimique et stockage de l'énergie solaire.
176. Dall'Acqua L., Nova I., Lietti L. et al. Spectroscopic characterisation of MoO₃/TiO₂ de-NO_x-SCR catalysts: Redox and coordination properties // [Phys. Chem. Chem. Phys.](#) 2000. Vol. 2. P. 4991–4998.
177. Tang H., Lévy F., Berger H., Schmid P. E. Urbach tail of anatase TiO₂ // [Phys. Rev. B](#). 1995. Vol. 52. P. 7771–7774.