

# Исследование спиновых центров в нанокристаллическом диоксиде титана с высокой степенью фотокаталитической активности

© Е.А. Константинова\*+¶, В.Я. Гайворонский\*, В.Ю. Тимошенко\*, П.К. Кашкаров\*+

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119991 Москва, Россия

+ Российский научный центр „Курчатовский институт“, 123182 Москва, Россия

• Институт физики Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 13 января 2010 г. Принята к печати 18 января 2010 г.)

Методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовано влияние температуры и освещения на спиновые центры в порошках нанокристаллического анатаза, синтезированных золь–гель методом с применением разных комплексообразующих агентов. Обнаружена корреляция между концентрацией кислородных радикалов на поверхности  $\text{TiO}_2$  и со скоростью фотокаталитического разложения органических соединений в присутствии  $\text{TiO}_2$ . Показано, что величины концентрации ЭПР активных центров могут быть использованы для мониторинга фотокаталитической активности диоксида титана.

## 1. Введение

Нанокристаллический диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) является одним из наиболее широко используемых в науке, промышленности и быту полупроводниковых материалов [см., например, 1–3]. Столь большой интерес к данному соединению обусловлен прежде всего его физико-химическими свойствами. Так, площадь удельной поверхности нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  может достигать сотен квадратных метров на грамм вещества. Ширина запрещенной зоны варьируется в зависимости от способов синтеза в пределах 3.2–3.6 эВ. Энергетическое положение зоны проводимости  $\text{TiO}_2$  перекрывается с энергией возбужденного состояния ряда красителей. Это позволило разработать на основе нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  солнечные батареи нового инжекционного типа [4,5], эффективность которых возрастает при увеличении площади удельной поверхности используемых наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Кроме того, данное вещество является эффективным фотокатализатором для целого ряда химических реакций [6,7] и широко используется в качестве фильтров для очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей. В этом случае увеличение удельной поверхности за счет наноструктурирования позволяет увеличить выход реакции фотоокисления на несколько порядков величины по сравнению с объемной фазой вещества.

В настоящее время активно ведется разработка новых технологий синтеза диоксида титана, позволяющих формировать образцы с широким распределением нанокристаллов по размерам [8,9]. Указанные структуры характеризуются как большой площадью удельной поверхности, так и большим коэффициентом поглощения света, что позволяет повысить степень фотокаталитической активности данного материала. Так, было установлено, что скорость фотокаталитического разложения органи-

ческого красителя родамина 6Ж в присутствии образцов нанокристаллического  $\text{TiO}_2$ , синтезированных золь–гель методом и содержащих группы нанокристаллов с различным средним диаметром, увеличивается в 3 раза по сравнению с коммерческим порошком Degussa 25, состоящим из нанокристаллов одного размера [10].

Известно, что принцип действия  $\text{TiO}_2$  как фотокатализатора основан на формировании на его поверхности в процессе освещения ряда радикалов, являющихся сильными окислителями, например  $\text{O}_2^-$  и  $\text{OH}^\bullet$  [8]. Вступая в реакцию окисления с различными органическими веществами, указанные радикалы способны разложить их до простейших составляющих —  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Однако до настоящего времени отсутствуют данные о количественной связи между концентрацией спиновых центров и степенью фотокаталитической активности образцов  $\text{TiO}_2$ . Решению указанной задачи посвящена данная работа.

## 2. Методика эксперимента

Золь–гель растворы для  $\text{TiO}_2$ -пленок (прекурсоры) были приготовлены с использованием  $\alpha$ -терпениола для значительного увеличения вязкости раствора. Полиэтиленгликоли с молекулярными весами 300 (PEG300) и 1000 (PEG1000) (Loba Feinchemie) применялись в качестве комплексообразующих агентов [10,11]. Подробно методика изготовления образцов изложена в работах [9,10].

Образцы  $\text{TiO}_2$ , полученные с использованием полиэтиленгликоля с молекулярным весом 300, в дальнейшем будем обозначать  $\text{TiO}_2$ -300, а с использованием полиэтиленгликоля с молекулярным весом 1000 —  $\text{TiO}_2$ -1000. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, в образцах  $\text{TiO}_2$ -300 присутствуют две группы нанокристаллов со средним диаметром 3 и 20 нм, а в  $\text{TiO}_2$ -1000 средний диаметр нанокристаллов составля-

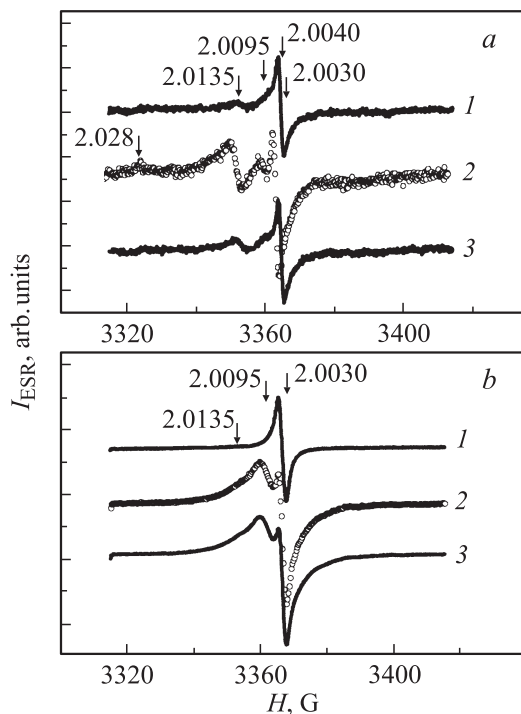
¶ E-mail: liza35@mail.ru

ет 15 нм. Площадь удельной поверхности составляла 103 и 73 м<sup>2</sup>/г для образцов TiO<sub>2</sub>-300 и TiO<sub>2</sub>-1000 соответственно [9].

Измерения были выполнены на ЭПР-спектрометре фирмы Bruker ELEXSYS-500 (рабочая частота 9.5 ГГц, чувствительность прибора  $5 \cdot 10^{10}$  спин/Гц). Вакуумирование образцов при остаточном давлении  $p \approx 10^{-5}$  мбар в течение 2 ч выполнялось с использованием безмасляного вакуумного оборудования. Освещение образцов осуществлялось непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР светом ксеноновой лампы с интенсивностью  $I_{\text{exc}} \approx 35$  мВт/см<sup>2</sup>. Измерения выполнены на воздухе при комнатной температуре и в гелиевой атмосфере при низких температурах.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* представлены спектры ЭПР образцов TiO<sub>2</sub>-300 при температуре 300 К в темноте, при и после освещения. Параметры детектируемых сигналов ЭПР характерны для молекул супероксида O<sub>2</sub><sup>-</sup> ( $g_1 = 2.028$ ,  $g_2 = 2.0095$ ,  $g_3 = 2.003$ ) [12,13], гидроксильных групп OH<sup>•</sup> ( $g_1 = 2.0135$ ,  $g_2 = 2.004$  [14]), а также для парамагнитных центров (ПЦ) типа электронов, захваченных кислородными вакансиями ( $g = 2.003$ ) [15]. При освещении TiO<sub>2</sub>-300 значительно возрастает амплитуда линий



**Рис. 1.** Спектры ЭПР образцов TiO<sub>2</sub>-300 до (спектр 1), в процессе (спектр 2) и через 10 мин после окончания освещения (спектр 3). Температура измерения 300 (*a*) и 10 К (*b*). Здесь и далее числа над вертикальными стрелками дают значения  $g$ -факторов для соответствующих сигналов.

ЭПР, обусловленных O<sub>2</sub><sup>-</sup> и OH<sup>•</sup>-радикалами (рис. 1, *a*, кривая 2). В то же время для ПЦ, обусловленных захваченными электронами, вследствие близости линий ЭПР с  $g = 2.004$  и  $g = 2.003$ , которая ведет к их прерыванию, трудно сделать вывод о вариации амплитуды сигнала ЭПР при освещении. Рост амплитуды сигналов ЭПР в процессе освещения и соответственно концентрации ПЦ можно объяснить фотоиндуцированной генерацией кислородсодержащих радикалов. Действительно, вследствие нанометрических размеров кристаллов TiO<sub>2</sub>, образовавшихся в объеме при освещении, носители заряда успевают достичь поверхности и захватиться адсорбированными молекулами, в то время как в массивных кристаллах большая часть фотовозбужденных носителей заряда исчезает в процессе объемной рекомбинации. Таким образом, молекулы O<sub>2</sub> и OH-группы на поверхности TiO<sub>2</sub> являются „ловушками“ для фотовозбужденных носителей заряда.

Как видно из рис. 1, *a*, спектр ЭПР возвращается в исходное состояние через 12–15 мин после окончания освещения вследствие термического опустошения „ловушек“.

Также были измерены спектры ЭПР образцов TiO<sub>2</sub>-300 при температуре 10 К (рис. 1, *b*), поскольку не все ПЦ, присутствующие в образцах, детектируются при комнатной температуре. Известно [14,16], что при таких температурах регистрируется сигнал ЭПР, приписываемый ПЦ типа Ti<sup>3+</sup>/кислородная вакансия ( $g = 1.9913$ ). Отсутствие указанных ПЦ в исследуемых структурах (рис. 1, *b*) можно объяснить тем, что образцы после формирования длительное время хранились на воздухе. Известно, что контакт TiO<sub>2</sub> с молекулярным кислородом приводит к исчезновению кислородных вакансий. Отметим, что амплитуда сигнала ЭПР в исследуемых образцах возрастала с понижением температуры. Действительно, с понижением температуры уменьшается роль теплового фактора в разупорядочивании спинов, ориентированных вдоль внешнего магнитного поля, что приводит к росту намагнитченности образца и соответственно амплитуды сигнала ЭПР.

Освещение TiO<sub>2</sub> при 10 К так же, как и при 300 К, приводит к значительному возрастанию амплитуды линий ЭПР, обусловленных O<sub>2</sub><sup>-</sup> и OH<sup>•</sup>-радикалами (рис. 1, *b*, кривая 2). Однако после окончания освещения сигналы ЭПР не возвращаются в исходное состояние вследствие замедления теплового выброса носителей заряда с молекулярных „ловушек“ (рис. 1, *b*, кривая 3).

Вследствие близости значений  $g$ -факторов сигналов ЭПР, принадлежащих различным радикалам, происходит перекрытие соседних линий, что затрудняет расчет концентрации каждого типа ПЦ в отдельности. Поскольку радикалы O<sub>2</sub><sup>-</sup> и OH<sup>•</sup> играют важную роль в фотокатализе, в данной работе рассчитаны интегральные концентрации ПЦ в исследуемых образцах.

Перейдем к обсуждению природы ПЦ и их фотоиндуцированных преобразований на поверхности образцов TiO<sub>2</sub>-1000. На рис. 2 показаны спектры ЭПР

**Таблица 1.** Концентрация  $O_2^-$  и  $OH^\bullet$ -радикалов в порошках  $TiO_2$ 

Образец	$T, K$	Концентрация радикалов $N_s$ , спин/г	
		в темноте	с УФ подсветкой
$TiO_2$ -300	10	$3.8 \cdot 10^{15}$	$4.2 \cdot 10^{16}$
	300	$1.1 \cdot 10^{15}$	$5.8 \cdot 10^{15}$
$TiO_2$ -1000	10	$5.0 \cdot 10^{15}$	$1.9 \cdot 10^{16}$
	300	$1.6 \cdot 10^{15}$	$3.0 \cdot 10^{15}$

данных образцов при температуре 300 К. Как и в случае образцов  $TiO_2$ -300, регистрируются сигналы ЭПР от радикалов  $O_2^-$ , гидроксильных групп  $OH^\bullet$  и электронов, захваченных кислородными вакансиями. Эффект освещения и температуры также имеет сходный характер: амплитуда сигналов ЭПР увеличивается при освещении и понижении температуры, наблюдается практически полная обратимость спектров ЭПР при  $T = 300 K$  через 12–15 мин после окончания освещения. Рассчитанные по спектрам ЭПР концентрации ПЦ представлены в табл. 1.

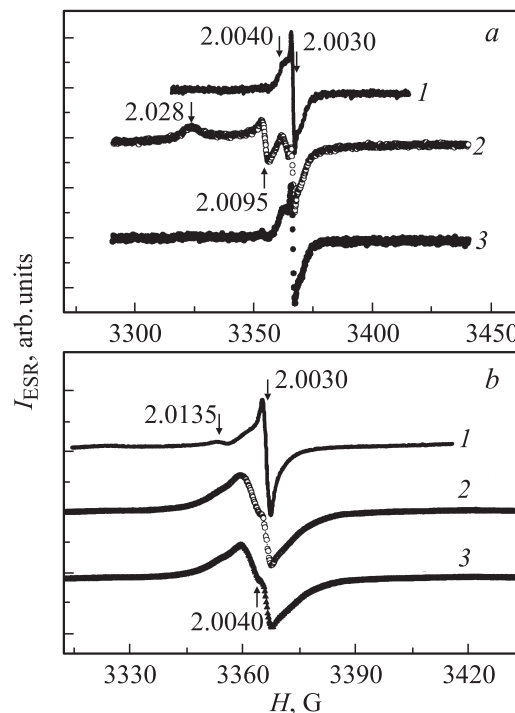
Сравнивая полученные для двух типов образцов значения, можно сделать следующий вывод. Образцы  $TiO_2$ -1000 до освещения характеризуются большей ( $\sim$  в 1.3–1.5 раз) концентрацией ПЦ, при освещении концентрация ПЦ в образцах  $TiO_2$ -300 увеличивается  $\sim$  в 5–10 раз (в зависимости от температуры) по сравнению с темновыми условиями и превышает концентрацию ПЦ в образцах  $TiO_2$ -1000 в среднем в 2 раза (см. табл. 1).

Обсудим возможные причины увеличения концентрации ПЦ в образцах  $TiO_2$ -300 по сравнению с  $TiO_2$ -1000. Во-первых, это может быть обусловлено большей площадью удельной поверхности  $TiO_2$ -300 (и, как следствие, — большей концентрацией адсорбированных на поверхности  $TiO_2$ -300 молекул), поскольку данные образцы содержат две группы нанокристаллов с различным средним диаметром (см. выше). Кроме того, наличие распределения нанокристаллов по размерам приводит к росту коэффициента поглощения света в широком диапазоне спектра. Наряду с процессом захвата адсорбированными на поверхности молекулами фотовозбужденные в нанокристаллах малого размера носители заряда диффундируют в нанокристаллы большего размера (против градиента ширины запрещенной зоны), где также могут быть захвачены присутствующими там молекулярными „ловушками“, которые затем трансформируются в регистрируемые в эксперименте ПЦ.

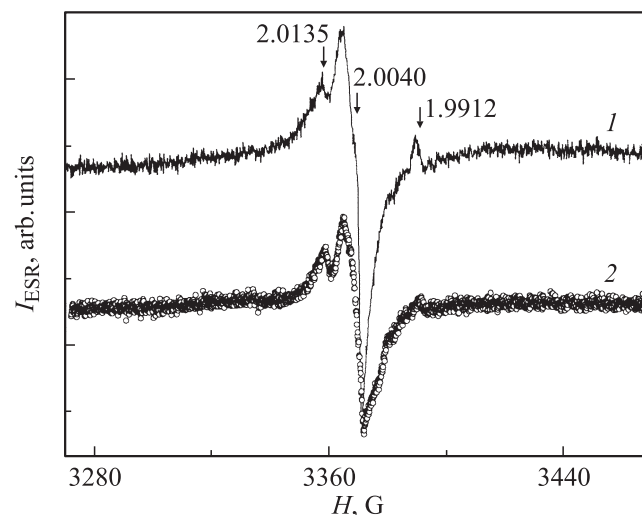
Полученные результаты коррелируют с данными по фотокаталитической активности образцов  $TiO_2$ , представленных в работе [10], в которой эффективность фотокаталитического разложения родамина 6Ж была примерно в 2 раза больше для образцов  $TiO_2$ -300, чем для  $TiO_2$ -1000. В табл. 2 представлено сравнение величин

концентраций кислородных радикалов на поверхности  $TiO_2$  и констант скоростей реакций фоторазложения родамина 6Ж в присутствии  $TiO_2$ -порошков.

С целью выяснения влияния внешних воздействий на состав и концентрацию ПЦ в исследуемых образцах в данной работе были изучены также образцы  $TiO_2$ , подвергнутые вакуумированию ( $10^{-6}$  Торр) в течение 4–5 ч при  $T = 300 K$ . Известно, что указанная процедура



**Рис. 2.** Спектры ЭПР образцов  $TiO_2$ -1000 до (спектр 1), в процессе (спектр 2) и после окончания освещения (спектр 3). Температура измерения 300 (a) и 10 К (b).



**Рис. 3.** Спектры ЭПР предварительно выдержанных в вакууме образцов  $TiO_2$ -300 (спектр 1) и  $TiO_2$ -1000 (спектр 2). Температура измерения 10 К.

**Таблица 2.** Сопоставление результатов исследования, полученных методом ЭПР спектроскопии, с данными по фотокаталитической активности порошков TiO<sub>2</sub>

	Образцы		
	TiO <sub>2</sub> -300	TiO <sub>2</sub> -1000	TiO <sub>2</sub> -300/ TiO <sub>2</sub> -1000
Концентрация радикалов $N_s$ , спин/г при УФ подсветке, $T = 10$ К	$4.2 \cdot 10^{16}$	$1.9 \cdot 10^{16}$	2.2
Концентрация радикалов $N_s$ , спин/г при УФ подсветке, $T = 300$ К	$5.8 \cdot 10^{15}$	$3.0 \cdot 10^{15}$	1.9
Константы скорости реакции фоторазложения красителя родамина 6Ж в присутствии TiO <sub>2</sub> порошков (по данным работы [10])	2.72	1.34	2.0

**Таблица 3.** Концентрация O<sub>2</sub><sup>-</sup> и OH<sup>•</sup>-радикалов в выдержанных в течение двух часов в вакууме порошках TiO<sub>2</sub>

Образец	$T, K$	Концентрация радикалов $N_s$ , спин/г	
		в темноте	с УФ подсветкой
TiO <sub>2</sub> -300	10	$1.8 \cdot 10^{15}$	$1.5 \cdot 10^{16}$
	300	$6 \cdot 10^{14}$	$3.2 \cdot 10^{15}$
TiO <sub>2</sub> -1000	10	$2.8 \cdot 10^{15}$	$8.5 \cdot 10^{15}$
	300	$8 \cdot 10^{14}$	$1.7 \cdot 10^{15}$

ра приводит к образованию ПЦ типа Ti<sup>3+</sup>/кислородная вакансия [17]. Действительно, как видно из рис. 3, в спектре ЭПР исследуемых образцов зафиксирована новая линия ( $g = 1.9912$ ), соответствующая указанным ПЦ. Причем концентрация центров Ti<sup>3+</sup>/кислородная вакансия примерно в 2.5 раза больше в образцах TiO<sub>2</sub>-300 по сравнению с TiO<sub>2</sub>-1000 и составляет  $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

В табл. 3 приведены концентрации кислородных радикалов, рассчитанные для выдержанных в вакууме образцов TiO<sub>2</sub>-300 и TiO<sub>2</sub>-1000, измеренных при температуре 300 и 10 К в темноте и при освещении. Анализ полученных данных показывает, что наблюдается общая характерная тенденция, выявленная выше: концентрация ПЦ в образцах TiO<sub>2</sub>-300 примерно в 2 раза выше, чем в TiO<sub>2</sub>-1000.

Таким образом, в работе исследована природа и определены концентрации ПЦ в образцах TiO<sub>2</sub>, обладающих различной степенью фотокаталитической активности. Обнаружена корреляция между концентрацией O<sub>2</sub><sup>-</sup> и OH<sup>•</sup>-радикалов, а также Ti<sup>3+</sup>-центров в TiO<sub>2</sub> и скоростью фотокаталитического разложения с участием TiO<sub>2</sub> органической примеси на примере родамина 6Ж. Полученные результаты объясняются большей величиной площади удельной поверхности у образцов, характеризующихся более высокой степенью фотокаталитической активности. Установлено, что скорость фотокаталитического разложения органических соединений в присутствии образцов TiO<sub>2</sub>, приготовленных золь-гель методом, пропорциональна концентрации радикалов на поверхности наночастиц TiO<sub>2</sub>.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Е.А. Константинова благодарна Совету по грантам президента РФ за финансовую поддержку (МД-4389.2008.2).

## Список литературы

- [1] M. Schiavello (ed.). *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors* (Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1985).
- [2] К.И. Замараев. *Photocatalytic Conversion of Solar Energy* (Н., Наука, 1985) т. 1, 2.
- [3] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (eds). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* (Amsterdam, Elsevier, 1993).
- [4] M.J. Grätzel, R.F. Howe. *Nature*, **91**, 3906 (1991).
- [5] J. Weidmann, Th. Dettrich, E. Konstantinova, I. Lauermann, I. Uhlendorf, F. Koch. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **56**, 153 (1999).
- [6] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe. *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. Fundamentals and Applications* (Tokyo, BKC Inc., 1999).
- [7] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
- [8] X. Chen, S.S. Mao. *Chem. Rev.*, **107**, 2891 (2007).
- [9] N. Smirnova, A. Eremanko, V. Gayvoronskij, I. Petrik, Yu. Gnatyuk, G. Krylova, A. Korchev, A. Chujko. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **32**, 357 (2004).
- [10] V. Gayvoronsky, V. Timoshenko, M. Brodyn, A. Galas, S.A. Nepijko, Th. Dittrich, F. Koch, I. Petrik, N. Smirnova, A. Eremanko, M. Klimentov. *Phys. Status Solidi C*, **2**, 3303 (2005).
- [11] N. Negishi, K. Takeuchi. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22**, 23 (2001).
- [12] R.F. Howe, M. Grätzel. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3906 (1987).
- [13] P.C. Gravelle, F. Juilet, P. Meriaudeau, S.J. Teichner. *Faraday Discus. Chem. Soc.*, **52**, 140 (1971).
- [14] M. Anpo, M. Yabuta, S. Kodama, Y. Kubokawa. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **59**, 259 (1986).
- [15] E. Serwicka, M.W. Schlierkamp, R.N. Schindler. *Z. Naturforsch.*, **36 a**, 226 (1981).
- [16] O.I. Micic, Y. Zhang, K.R. Cromack, A.D. Trifunac, M.C. Thurnauer. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7277 (1993).
- [17] E. Konstantinova, J. Weidmann, Th. Dittrich. *J. Porous Mater.*, **7**, 389 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

## Investigation of spin centers in nanocrystalline titanium dioxide with high degree of photocatalytic activity

*E.A. Konstantinova*<sup>\*\*</sup>, *V.Ya. Gayvoronskiy*<sup>•</sup>,  
*V.Yu. Timoshenko*<sup>\*</sup>, *P.K. Kashkarov*<sup>\*+</sup>

\* Lomonosov Moscow State University,  
Physics Department,  
119991 Moscow, Russia

+ Russian Research center „Kurchatov Institute“,  
123182 Moscow, Russia

• Institut of Physics  
of Ukraine National Academy of Sciences  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** An influence of the temperature and illumination on spin centers in titanium dioxide powders prepared by sol–gel procedure with different complexing agents is studied by the electron paramagnetic resonance (ESR) technique. A correlation between the concentration of oxygen radicals at TiO<sub>2</sub> surface and the rate of photocatalytic degradation of organic pollution is found. It is shown, that the concentration of ESR active centers can be used to monitor the photocatalytic activity of titanium dioxide.