

Влияние освещения на свойства парамагнитных центров в нанокристаллах TiO_2 , легированных азотом

Н. Т. Ле^{1,a}, С. А. Соколов¹, Е. А. Константинова^{1,2,b}, П. К. Кашкаров^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

²Российский научный центр «Курчатовский институт».

Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

E-mail: ^alenickola@physics.msu.ru, ^bliza35@mail.ru

Статья поступила 23.10.2012, подписана в печать 12.11.2012.

Образцы легированного азотом нанокристаллического диоксида титана изучены методом электронного парамагнитного резонанса. Установлено, что легирование данного материала примесью азота приводит к возникновению азотсодержащих парамагнитных центров: радикалов N^\cdot и NO^\cdot . Зарегистрирован эффект перезарядки обнаруженных центров в процессе освещения. Полученные результаты могут быть полезны при разработке фотокаталитических фильтров на основе легированного нанокристаллического диоксида титана.

Ключевые слова: нанокристаллический диоксид титана, ЭПР-спектроскопия, парамагнитные центры, фотокатализ, легирование.

УДК: 621.315.592. PACS: 76.30.-v, 76.30.Fc.

Введение

В последние годы внимание исследователей привлекают нанокристаллические оксидные материалы, обладающие рядом уникальных свойств. К ним можно отнести диоксид титана (TiO_2), который широко используется для получения диэлектрической керамики, красителей и т. д. [1–5]. Повышенный интерес к TiO_2 стал проявляться после установления его высокой фотокаталитической активности. Диоксид титана участвует в реакциях разложения органических соединений и, кроме того, восстанавливает токсичные газы, например NO_x и CO_x [4, 6]. Отметим, что функциональные характеристики (фотоактивность, реакционная способность и т. д.) TiO_2 в значительной степени зависят от метода его получения.

Диоксид титана TiO_2 является широкозонным полупроводником (с шириной запрещенной зоны приблизительно 3.2–3.4 эВ). Для генерации электрон-дырочных пар необходимо ультрафиолетовое излучение, что ограничивает использование солнечного света в фотокаталитических процессах. Для решения этой проблемы TiO_2 легируют ионами переходных металлов [7, 8] или вводят неметаллические элементы, такие как углерод [9, 10], азот [11, 12], сера [13] и т. д. При этом в запрещенной зоне появляются уровни, через которые осуществляется поглощение света (примесное поглощение). Таким образом, появляется возможность эффективно использовать солнечный свет для фотокатализа. Фотокаталитическую активность TiO_2 в видимом свете можно объяснить существованием различных дефектов на его поверхности и в объеме. Стоит отметить, что поскольку дефекты в TiO_2 , как правило, парамагнитны, то одним из продуктивных методов исследования данного материала является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [14–17]. Поэтому основной задачей настоящей работы являлось изучение методом ЭПР фотоэлектронных свойств образцов нанокристаллического TiO_2 (анатаз).

1. Методика эксперимента и исследуемые образцы

Средний размер нанокристаллов в образцах по данным электронной микроскопии составлял 10 нм. Площадь их удельной поверхности, измеренная с помощью метода изотермической адсорбции аргона в рамках модели Брунауэра–Эммета–Теллера, составляла $120 \text{ м}^2/\text{г}$. В табл. 1 приведены названия образцов и дано их краткое описание.

Таблица 1

Исследуемые образцы

Образец	Название образца	Описание
A1	TiO_2 (1)	Диоксид титана, полученный с помощью золь-гель технологии
A2	$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (N-TiO ₂) (2)	N-легированный диоксид титана с соотношением компонент в растворе (N/Ti = 2)
A3	$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (N-TiO ₂) (3)	N-легированный диоксид титана с соотношением компонент в растворе (N/Ti = 4)
A4	$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (N-TiO ₂) (4)	N-легированный диоксид титана с соотношением компонент в растворе (N/Ti = 6)

Все образцы были приготовлены с помощью золь-гель технологии. Синтез TiO_2 осуществлялся в растворе, состоящем из изопророксида титана, изопроропанола и воды. Образцы, легированные азотом (N-TiO₂), были приготовлены с использованием изопророксида титана, изопроропанола и раствора хлорида аммония. Вариации содержания атомов азота в образцах N-TiO₂ осуществлялись изменением концентрации раствора хлорида аммония. Были приготовлены три серии образцов с различным содержанием азота (табл. 1).

Измерения были выполнены на ЭПР-спектрометре фирмы Bruker ELEXSYS-500 (рабочая частота 9.5 ГГц,

чувствительность прибора $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс). Для расчета концентраций парамагнитных центров (ПЦ) использовался эталон ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с известным количеством спинов. Процедура определения концентрации ПЦ с помощью эталонных образцов является стандартной и подробно описана во многих работах, например в [18]. Освещение образцов осуществлялось в видимом диапазоне спектра непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР светом лампы BRUKER ELEXSYS ER 203 (100 Вт). Температура измерений составляла 295 и 110 К.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования серии образцов с различным содержанием азота (табл. 1) методом ЭПР при температуре $T = 295$ К, без освещения. Как видно из рис. 1, легирование образцов А1 атомами азота приводит к появлению новых сигналов ЭПР.

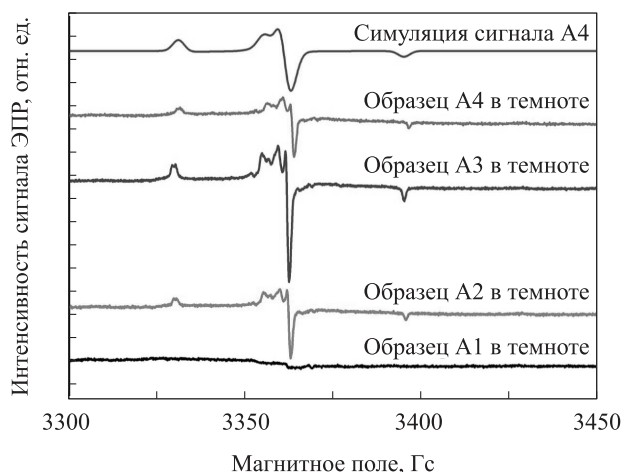


Рис. 1. Экспериментальные спектры ЭПР образцов TiO_2 в темноте при $T = 295$ К и симуляция спектра ЭПР образца А4

Для определения природы парамагнитных центров и их основных параметров было выполнено компьютерное моделирование экспериментальных спектров ЭПР в программе «SIMFONIA». Были получены следующие значения параметров спектра ЭПР: $g_1 = 2.009$, $g_2 = 2.0052$, $g_3 = 2.0036$; ширина линии ЭПР: $\Delta H_1 = 3.6$ Гс, $\Delta H_2 = 3.1$ Гс, $\Delta H_3 = 3.3$ Гс, константы СТВ: $A_1 = 2.3$ Гс, $A_2 = 3.1$ Гс, $A_3 = 32.0$ Гс. Согласно литературным источникам [16, 19], анизотропный сигнал ЭПР с указанными параметрами может быть приписан парамагнитным центрам (ПЦ), которые представляют собой атомы азота (спин ядра $I = 1$) с нескомпенсированным электронным спином, внедренные в твердотельную матрицу диоксида титана (N^{\cdot}).

На рис. 2 представлен результат вычитания экспериментального и симулированного спектров ЭПР. Это было сделано с целью проверки на наличие в экспериментальном спектре ЭПР еще каких-либо составляющих.

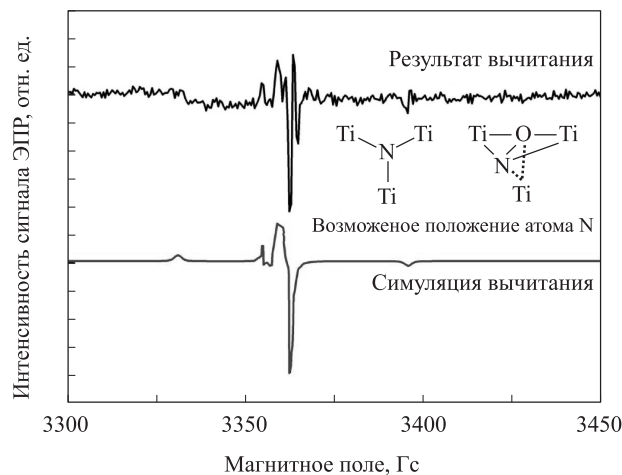


Рис. 2. Результат вычитания экспериментального и симулированного спектров образца А4 и схема, иллюстрирующая возможные положения атома N в решетке диоксида титана

Видно, что полученный результат представляет собой спектр ЭПР, похожий на такой же от N^{\cdot} -радикалов. Выполнена его компьютерная симуляция, в результате которой получены следующие параметры: $g_1 = 2.0098$, $g_2 = 2.004$, $g_3 = 2.0027$; $A_1 = 2.1$ Гс, $A_2 = 3.1$ Гс, $A_3 = 32.5$ Гс. Данный теоретический спектр ЭПР представлен на том же рис. 2. Некоторое различие в величинах g -факторов спектров ЭПР от N^{\cdot} -радикалов, представленных на рис. 1 и 2, на наш взгляд, может быть обусловлено тем, что примесный атом азота может находиться также и в междоузельном положении. Таким образом, мы предполагаем, что в наших образцах атомы азота могут находиться как в узлах решетки, замещая кислород, так и в междоузельном положении.

Поскольку ПЦ в зависимости от их природы характеризуются различными временами релаксации, не все центры можно детектировать при комнатной температуре вследствие больших ширин линий ЭПР. Поэтому мы выполнили исследование спектров ЭПР при низких температурах. На рис. 3 изображены спектры ЭПР образцов N-TiO_2 , измеренные при температуре 110 К и без освещения.

Для определения природы ПЦ была проведена компьютерная симуляция экспериментальных спектров ЭПР. Получены следующие значения их основных параметров: g -тензор $g_1 = 2.00011$, $g_2 = 1.9991$, $g_3 = 1.9280$; ширина линии ЭПР $\Delta H_1 = 13.4$ Гс, $\Delta H_2 = 9.9$ Гс, $\Delta H_3 = 16.4$ Гс, константы СТВ $A_1 = 0$, $A_2 = 29.4$ Гс, $A_3 = 5.5$ Гс. Согласно полученным данным, наблюдаемый спектр ЭПР может быть приписан радикалам окиси азота (NO^{\cdot}), неспаренный электрон которых находится на 2π -разрыхляющей орбитали и наблюдается в образцах N-TiO_2 при низких температурах [18].

Поскольку диоксид титана является фотокатализатором, т.е. для его практических приложений необходимо световое воздействие, мы изучили влияние освещения на природу и свойства радикалов в исследуемых образцах. Обнаружено, что при освещении других парамагнитных центров не образуется. Формы сигналов ЭПР не изменяются, мы наблюдаем типичные

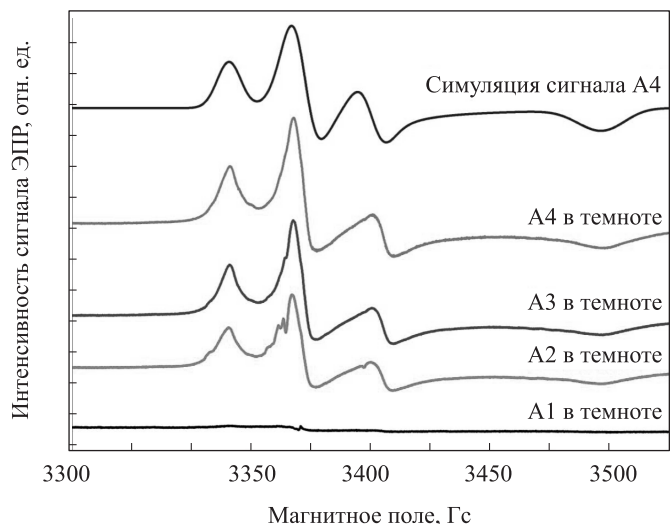


Рис. 3. Спектры ЭПР образцов N-TiO₂ при температуре $T = 110$ К в темноте и симуляция сигнала образца А4

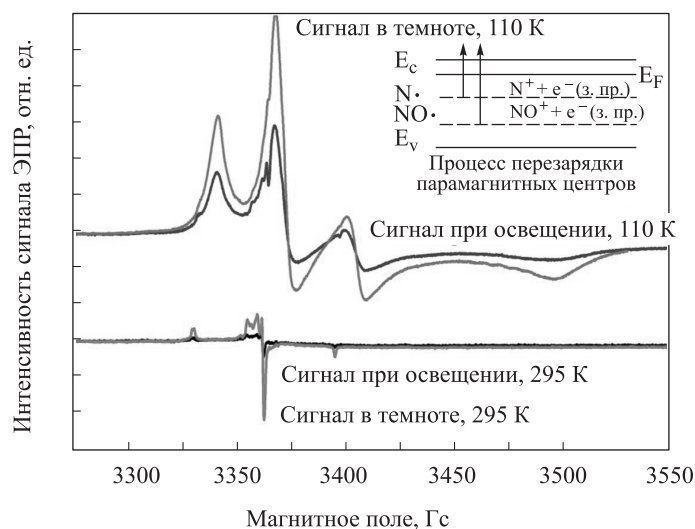
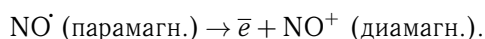
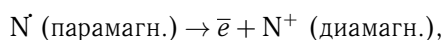


Рис. 4. Спектры ЭПР образца А4 при $T = 295$ и 110 К в темноте и при освещении и схема перезарядки парамагнитных центров при освещении

линии от $N^{\cdot-}$ -радикалов и $NO^{\cdot-}$ -радикалов, как и в отсутствие освещения, соответственно (рис. 4). Однако интенсивность сигналов ЭПР от указанных радикалов уменьшается в процессе фотовоздействия (рис. 4).

Освещение приводило также к более сильному падению интенсивности сигнала ЭПР от $NO^{\cdot-}$ -радикалов, чем от $N^{\cdot-}$ -радикалов (рис. 4). Эффект засветки был обратим: после выдержки образцов в течение нескольких часов в темноте интенсивность сигнала ЭПР восстанавливалась до исходной величины. Указанные вариации сигнала ЭПР можно объяснить перезарядкой парамагнитных центров



С помощью эталона был произведен расчет концентраций ПЦ для каждого образца. Для удобства данные сведены в табл. 2. Как следует из данной таблицы, концентрация ПЦ уменьшается после освещения. Кроме того, рост концентрации ПЦ в образцах коррелирует с увеличением содержания легирующей примеси в растворе при синтезе образцов (ср. табл. 1 и 2).

Таблица 2

Концентрации парамагнитных центров в N-TiO₂

Температура измерения	Концентрация парамагнитных центров, спин/г	
	$NO^{\cdot-}$ -радикалы	$N^{\cdot-}$ -радикалы
Образец	В темноте	
A2	$3.8 \cdot 10^{17}$	$1.4 \cdot 10^{16}$
A3	$4 \cdot 10^{17}$	$1.9 \cdot 10^{16}$
A4	$9 \cdot 10^{17}$	$3.4 \cdot 10^{16}$
Образец	При освещении	
A2	$1.5 \cdot 10^{17}$	$9.7 \cdot 10^{15}$
A3	$2 \cdot 10^{17}$	$1.5 \cdot 10^{16}$
A4	$4.8 \cdot 10^{17}$	$1.4 \cdot 10^{16}$

Заключение

Установлено, что основным типом парамагнитных центров в исследуемых образцах являются $N^{\cdot-}$ -радикалы и $NO^{\cdot-}$ -радикалы. Предполагается, что атомы азота могут находиться как в узлах решетки диоксида титана, замещая кислород, так и в междоузлии. При освещении уменьшается концентрация $N^{\cdot-}$ - и $NO^{\cdot-}$ -радикалов. Изменение концентрации парамагнитных центров в циклах темнота-освещение-темнота во всех типах исследованных образцов носило обратимый характер, что может быть обусловлено их перезарядкой. Зафиксирован рост концентрации $N^{\cdot-}$ - и $NO^{\cdot-}$ -радикалов в исследуемых образцах с увеличением содержания легирующей примеси в растворе при синтезе образцов. Максимальная концентрация $N^{\cdot-}$ - и $NO^{\cdot-}$ -радикалов составила $3.4 \cdot 10^{16}$ спин/г и порядка 10^{18} спин/г, соответственно. Обнаруженные методом ЭПР фотоиндуцированные реакции радикалов в исследуемых образцах могут лежать в основе фотокаталитических реакций, приводящих к деструкции токсичных органических примесей на поверхности легированного нанокристаллического диоксида титана. Для выявления механизма предполагаемых реакций требуются детальные исследования фотокаталитической активности данных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.» (ГК № 16.513.11.3141).

Работа выполнена на оборудовании ЦКП МГУ имени М. В. Ломоносова.

Список литературы

1. Weidmann J. Dissertation. Fakultät für Physik der Technischen Universität München, 1998.
2. Tang H., Prasad K., Sanjines R. et al. // Appl. Phys. 1994. **75**, N 4. P. 261.
3. Byrne J.A., Davidson A., Dunlop P.S.M., Eggins B.R. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2002. **148**. P. 365.
4. Ollis D.F., Al-Ekabi H. // Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Amsterdam: Elsevier, 1993.
5. O'Regan B., Gratzel M. // Nature. 1991. **737**. P. 737.
6. Kokorin A.I., Poznyak S.K., Kulak A.I. // Electroanalyt. chem. 1998. **442**, N 2. P. 99.
7. Yamashita H., Honda M., Harada M. et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. **102**. P. 10707.
8. Kisch H., Macyk W. // Chem. Phys. Chem. 2002. **3**. P. 399.
9. Lettmann C., Hildenbrand K., Kisch H. et al. // Appl. Catalysis B. Environmental. 2001. **32**, P. 215.
10. Khan S.U.M., Al-Shahry M., Ingler Jr. W.B. // Science. 2002. **297**. P. 2243.
11. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. // Science. 2001. **293**. P. 269.
12. Sakthivel S., Kisch H. // Chem.Phys.Chem. 2003. **4**. P. 487.
13. Umebayashi T., Yamaki T., Tanaka S., Asai K. // Chem. Lett. 2003. **32**. P. 330.
14. Rajh T., Poluektov O.G., Thurnauer M.C. Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors. Utrecht; Boston, 2003.
15. Li Y., Hwang D.-S., Lee N.H., Kim S.-J. // Chem. Phys. Lett. 2005. **404**. P. 25.
16. Livraghi S., Votta A., Paganini M.C., Giamello E. // Chem. Comm. 2005. P. 498.
17. Bianchi C.L., Cappelletti G., Ardizzone S. et al. // Catalysis Today. 2009. **144**. P. 31.
18. Atkins P.W., Symons M.C.R. The structure of inorganic radicals. Amsterdam; L.; N.J.: Elsevier, 1967. P. 128.
19. Livraghi S., Paganini M.C., Giamello E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. **128**. P. 32.

The influence of light on the properties of paramagnetic centers in nitrogen doped nanocrystalline TiO₂

N. T. Le^{1,a}, S. A. Sokolov¹, E. A. Konstantinova^{1,2,b}, P. K. Kashkarov^{1,2}

¹Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Russian Research Center «Kurchatov Institute». Moscow 123182, Russia.
E-mail: ^alenickola@physics.msu.ru, ^bliza35@mail.ru.

Samples of nitrogen doped nanocrystalline titanium dioxide have been studied using the electron paramagnetic technique. Nitrogen doping of these samples provides an appearance of N[•] and NO[•] radicals. The effect of recharging is discovered during illumination. The obtained data can be useful for development of photocatalytic filters based on doped nanocrystalline titania.

Keywords: nanotechnology, perspective material, photocatalysis, titanium dioxide, EPR spectroscopy, ESR, electron spin resonance, paramagnetic centers, pollution, radicals, sol-gel technology.

PACS: 76.30.-v, 76.30.Fc.
Received 23 October 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2013).

Сведения об авторах

1. Ле Николай Тханевич — аспирант; e-mail: lenickola@physics.msu.ru.
2. Соколов Сергей Александрович — студент.
3. Константинова Елизавета Александровна — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-46-57, e-mail: liza35@mail.ru.
4. Кашкаров Павел Константинович — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (499) 196-97-69.