

Исследование фотоэлектронных свойств легированного азотом и углеродом нанокристаллического диоксида титана

Е. А. Константинова^{1,a}, Н. Т. Ле^{1,b}, П. К. Кашкаров¹, А. А. Зайцева^{1,2}, В. Г. Кытин²

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
¹кафедра общей физики и молекулярной электроники; ²кафедра физики низких температур
и сверхпроводимости. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^aliza35@mail.ru, ^blenickola@physics.msu.ru*

Статья поступила 31.05.2013, подписана в печать 20.12.2013.

Представлены результаты исследования фотоэлектронных свойств нанокристаллического диоксида титана, легированного углеродом и азотом. Методом электронного парамагнитного резонанса обнаружены парамагнитные радикалы, присутствующие в нанокристаллическом диоксиде титана и образующиеся в нем под освещением. Определены концентрации радикалов в зависимости от содержания углерода и азота в темновых условиях и под освещением. Показано, что в диоксиде титана, легированном углеродом, присутствуют С- и CO_2^- -радикалы, а в диоксиде титана, содержащем азот, присутствуют главным образом N- и NO-радикалы. При освещении концентрация радикалов увеличивается, что свидетельствует о перезарядке электронных состояний в запрещенной зоне, обусловленных присутствием легирующей примеси, и образовании при этом парамагнитных частиц. Данные электронного парамагнитного резонанса коррелируют с кинетикой фотокаталитического разложения формальдегида на исследованных образцах диоксида титана.

Ключевые слова: диоксид титана, электронный парамагнитный резонанс, фотокатализ.

УДК: 538.971, 542.973. PACS: 76.30.-v, 81.16.Nc.

Введение

Нанокристаллический диоксид титана (TiO_2) является одним из наиболее широко используемых полупроводниковых материалов, что обусловлено его низкой стоимостью и выдающимися физико-химическими свойствами [1, 2]. Одним из самых перспективных направлений применения диоксида титана является фотокаталитическое разложение воздуха и воды. Фотокатализ на TiO_2 имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными химическими процессами окисления. Во-первых, фотокаталитическая реакция способна уничтожить широкий спектр органических химикатов. Во-вторых, активность диоксида титана как катализатора часто позволяет достигнуть полного разложения загрязнителей. В-третьих, реакция может проводиться как с газами, так и с жидкостями. Фотокаталитическое действие диоксида титана основано на образовании на его поверхности активных радикалов при взаимодействии фотоэлектронов и фотодырок с адсорбированными на поверхности TiO_2 кислородом и водой.

Для генерации фотоэлектронов и фотодырок в легированном диоксиде титана необходимо ультрафиолетовое излучение. Из-за дороговизны и экологической небезопасности источников ультрафиолетового излучения в настоящее время идет активный поиск легирующих примесей, создающих электронные состояния в запрещенной зоне диоксида титана. Оптические переходы с участием таких состояний могут приводить к поглощению видимого света, сопровождаемого генерацией электронов и дырок и образованием активных радикалов [2]. Наиболее перспективными примесями такого типа на данный момент являются углерод и азот. Несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию диоксида титана, легированного

углеродом и азотом [3–5], фотоэлектронные процессы, протекающие в диоксиде титана, легированном углеродом и азотом при освещении, остаются в значительной степени неизученными.

Цель настоящей работы состоит в изучении фотоэлектронных свойств и фотокаталитической активности нанокристаллического диоксида титана, легированного углеродом и азотом с разной концентрацией легирующей примеси. В качестве основного метода исследования использован электронный парамагнитный резонанс. Этот метод дает возможность обнаруживать и идентифицировать парамагнитные частицы, к которым относятся и все наиболее активные радикалы, образующиеся при освещении нанокристаллического диоксида титана и участвующие в фотокаталитических реакциях.

1. Методика синтеза образцов

Синтез легированного углеродом нанокристаллического диоксида титана проводился следующим образом. В концентрированный раствор соляной кислоты вводили тетрахлорид титана с концентрацией 0.25 М TiCl_4 . Полученный раствор охлаждался льдом. При этом по каплям добавлялось стехиометрическое количество ТБА (трибутилового амина). В смесь добавлялся оставшийся раствор ТБА. Затем добавлялся раствор NH_3 . Полученная суспензия выдерживалась в течение 24 ч, после чего выполнялось ее центрифугирование. Затем осуществлялась сушка осадка при 70°C в течение 3 сут. Высушенный порошок перетирался в ступке в течение 30 мин. Полученный порошок отжигали в течение 1 ч при 400°C , скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. После отжига порошок еще раз перетирался. Концентрация углерода в полученных образцах составляла 0.2 вес.% (С– TiO_2 -1), 0.4 вес.% (С– TiO_2 -2), 1 вес.% (С– TiO_2 -3).

Синтез легированного азотом нанокристаллического диоксида титана проводился следующим образом. В концентрированный раствор соляной кислоты вводили тетрагидроксид титана до достижения 15 масс.% $TiCl_4$. Затем в полученный раствор добавляли по каплям при постоянном перемешивании 56 мл 25%-го раствора аммиака (плотность 0.9 г/мл), при этом наблюдалось образование белого хлопьевидного осадка. Полученный осадок многократно отмывался от ионов хлора методом последовательного центрифугирования и декантации. Затем осадок отделяли центрифугированием и разделяли на несколько частей: первая часть сушилась в сушильном шкафу при $100^\circ C$ в течение суток, вторая находилась в виде суспензии. Высушенный порошок перетирали в агатовой ступке и затем подвергали термическому отжигу на воздухе при температуре $300^\circ C$ в течение суток. Для введения азота в структуру оксида титана суспензию полученной титановой кислоты подвергали кипячению с раствором карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ с обратным холодильником в течение трех часов. Для получения образцов с различной концентрацией примеси азота использовались различные соотношения суспензии титановой кислоты и раствора $(NH_4)_2CO_3$. В результате были получены следующие образцы: N-TiO₂-1 (0.2 вес.%), N-TiO₂-2 (0.4 вес.%), N-TiO₂-3 (1 вес.%).

Определение удельной площади поверхности высокодисперсного твердого вещества проводилось в одноточечном режиме на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics). Навеску порошка образца (~ 100 мг) помещали в проточную кварцевую пробирку и выдерживали в потоке He (10 мл/мин) при $T = 250-300^\circ C$ в течение 1 ч, затем охлаждали в потоке He (10 мл/мин) до комнатной температуры. Затем пропускали через проточную пробирку с навеской образца поток газовой смеси N₂:He (30 об.% N₂) (12 мл/мин), резко охлаждали образец до температуры кипения жидкого азота (77 К) путем погружения пробирки в сосуд Дьюара. Записав показания детектора прибора при адсорбции азота с помощью программного обеспечения TRx, рассчитывали площадь пика S_{ads} . Затем рассчитывали поглощенный в ходе измерений объем азота V_a , пересчитанный на стандартные условия (мл):

$$V_a = \frac{S_{ads}}{S_1} \cdot \frac{p_{exp}}{T_{exp}} \cdot \frac{273.15}{760},$$

где p_{exp} — атмосферное давление (мм. рт. ст.), T_{exp} — температура в помещении (К). После этого определяли абсолютную площадь поверхности навески по формуле

$$S_a = \frac{A_{N_2} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{22414} \cdot V_m = \frac{A_{N_2} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{22414} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot V_a,$$

где S_a — абсолютная площадь поверхности навески (м²); A_{N_2} — площадь молекулы азота ($16.21 \cdot 10^{-20}$ м²); V_m — емкость монослоя (мл); p — парциальное давление азота (0.3 бар); p_0 — стандартное давление (1 бар); V_a — поглощенный в ходе измерений объем азота, пересчитанный на стандартные условия (мл). Далее вычисляли величину удельной площади поверхности S_1 по отношению абсолютной площади навески S_a к ее массе.

Результаты измерения удельной площади поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота для нанокристаллического диоксида титана представлены в таблице.

Значения удельной площади поверхности легированного азотом и углеродом нанокристаллического TiO₂, определенные по методу БЭТ

Образец	$S_1, \text{ м}^2/\text{г} (\pm 5)$
C-TiO ₂ -1 (0.2 вес.% C)	110
C-TiO ₂ -2 (0.4 вес.% C)	105
C-TiO ₂ -3 (1 вес.% C)	109
N-TiO ₂ -1 (0.2 вес.% N)	115
N-TiO ₂ -2 (0.4 вес.% N)	120
N-TiO ₂ -3 (1 вес.% N)	115

Отметим, что аналогичная серия образцов исследовалась нами методами рентгеновской дифракции, оптической и ЭПР спектроскопии [6]. В указанной работе ЭПР-спектроскопия применялась для определения положения примесных уровней в запрещенной зоне. В настоящем исследовании метод ЭПР был использован для изучения вариации количества радикалов в процессе фотокатализа.

2. ЭПР-спектроскопия легированных образцов диоксида титана

Для исследований использовался ЭПР-спектрометр фирмы Bruker ELEXSYS-500 (рабочая частота 9.5 ГГц, чувствительность прибора $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гц). Для определения концентраций дефектов (радикалов) использовался эталон ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) с известным количеством спинов. Расчет концентрации радикалов осуществлялся с помощью численного интегрирования спектров.

Отметим некоторые особенности, возникающие при детектировании спектров ЭПР. При малом времени релаксации линия ЭПР будет широкой в соответствии с принципом неопределенности. Поэтому регистрацию спектров ЭПР осуществляли также при температурах, пониженных вплоть до температуры жидкого азота, что позволяло увеличить время спин-решеточной релаксации и соответственно сузить линию ЭПР. Это позволяет выявить все существующие в материале радикалы.

Образцы легированного азотом диоксида титана в течение всего времени исследования давали стабильные спектры ЭПР. Указанные спектры имеют сложную структуру. На рис. 1 изображены спектры ЭПР образцов с различной концентрацией азота в темновых условиях при 77 К. При низких температурах (77 К) спектр ЭПР от N-радикалов слабо различим на фоне более интенсивного сигнала (рис. 1). При увеличении температуры до 200 К сигнал исчезал. Для получения параметров спектра ЭПР и правильной интерпретации природы дефектов было выполнено компьютерное моделирование экспериментального спектра образцов N-TiO₂-3, результаты которого представлены на рис. 2. Моделирование было выполнено в программе «Симфония» с использованием следующих значений ортором-

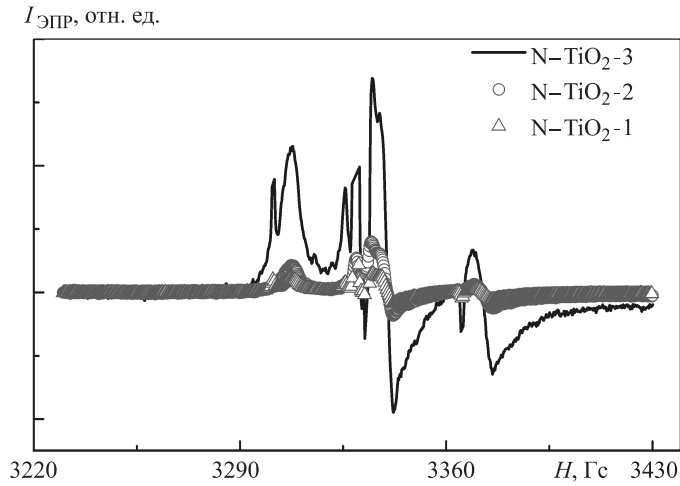


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов N-TiO₂-1, N-TiO₂-2, N-TiO₂-3, измеренные при 77 К

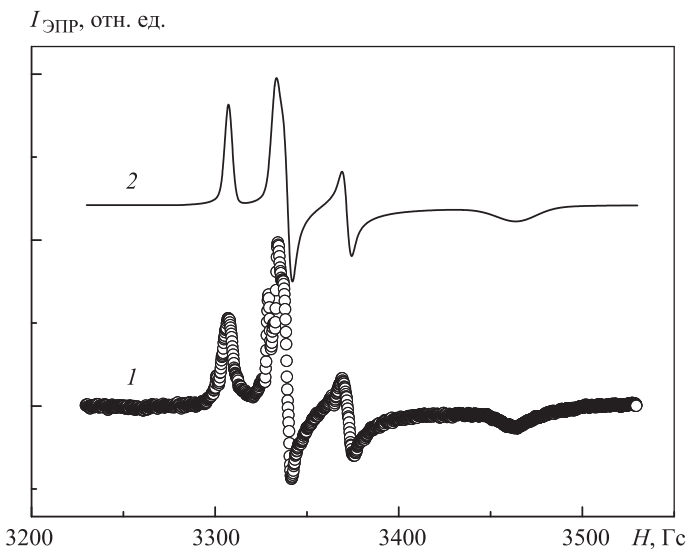


Рис. 2. Спектры образцов N-TiO₂-2: 1 — экспериментальный спектр, 2 — компьютерная симуляция спектра

бического g -тензора: $g_1 = 2.000$, $\Delta H_1 = 4.2$ Гс; $g_2 = 1.9982$, $\Delta H_2 = 3.8$ Гс; $g_3 = 1.9281$, $\Delta H_3 = 21.8$ Гс; константы СТВ: $A_1 = 0$, $A_2 = 33.7$ Гс, $A_3 = 3.7$ Гс.

Путем сравнения полученных данных и литературных источников наблюдаемый спектр может быть приписан радикалам окиси азота (NO \cdot), неспаренный электрон которых находится на 2π -разрыхляющей орбитали [7, 8]. Как следует из рис. 1, 2, при увеличении концентрации азота в исследуемых образцах количество радикалов в них растет.

На рис. 3 изображены спектры ЭПР образцов с различной концентрацией углерода при температуре 77 К в темновых условиях. Для получения параметров спектра ЭПР и правильной интерпретации природы дефектов было выполнено компьютерное моделирование экспериментального спектра образцов C-TiO₂-3, результаты которого представлены на рис. 4.

Экспериментальный спектр легированного углеродом TiO₂ представляет собой суперпозицию двух сигналов со следующими параметрами симуляции:

1) $g_1 = 2.0042$, $\Delta H_1 = 4.5$ Гс; $g_2 = 2.0027$, $\Delta H_2 = 3.2$ Гс; $g_3 = 1.9801$, $\Delta H_3 = 16.8$ Гс;

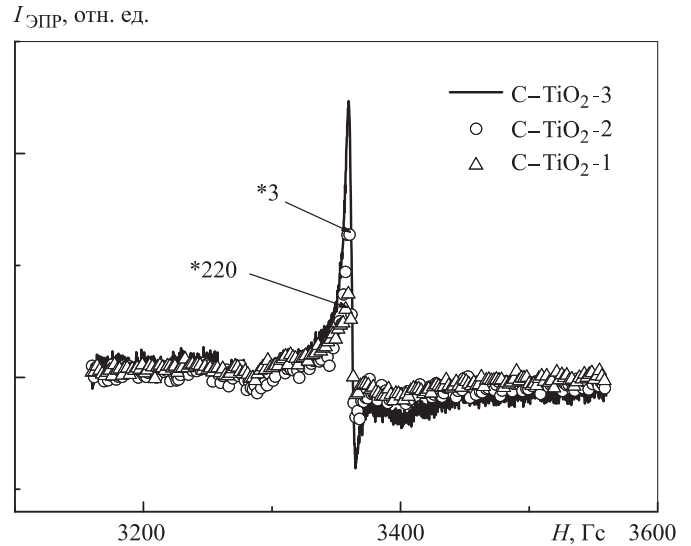


Рис. 3. Спектры ЭПР образцов C-TiO₂-1, C-TiO₂-2, C-TiO₂-3, измеренные при 77 К

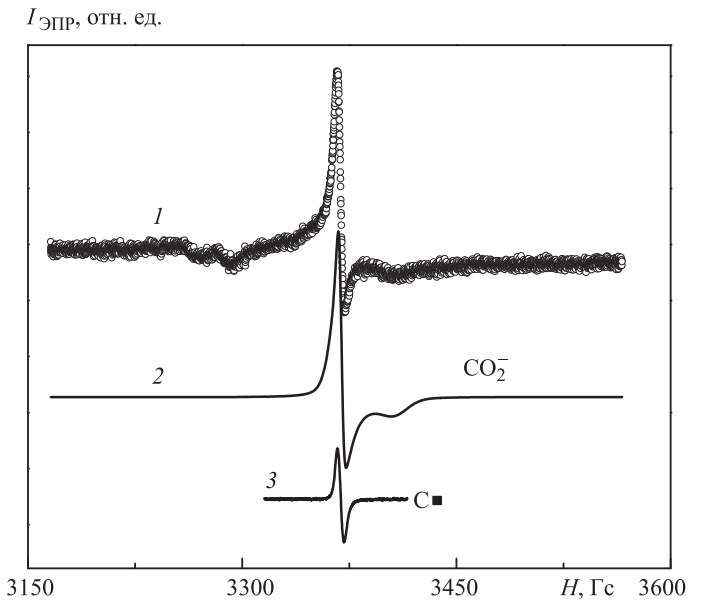


Рис. 4. Спектры ЭПР образцов C-TiO₂-3: экспериментальный спектр (1) и его разложение на два спектра в программе «Симфония» (2, 3)

2) $g = 2.0040$, $\Delta H = 4.2$ Гс.

Согласно литературным источникам, сигнал первого типа с такими параметрами относится к электронному трехатомному π -радикалу CO₂ \cdot^- [9, 10], а второго типа — к OH \cdot -радикалам [11, 12]. Полученные методом ЭПР данные хорошо согласуются с РФЭС-исследованиями, согласно которым углерод содержится в образцах в составе CO-групп.

Как следует из рис. 3, 4, при увеличении концентрации углерода в исследуемых образцах количество радикалов в них растет.

Отметим, что в легированных образцах не было обнаружено O₂ \cdot^- -радикалов, которые присутствуют в нелегированных образцах, как было установлено на предыдущем этапе исследований. Это может быть обусловлено, вероятно, существенным уменьшением времени их релаксации и соответственно резким увеличением ши-

рины линии вследствие эффективного диполь-дипольного взаимодействия. Понижение температуры вплоть до температуры 5 К не позволило зафиксировать линии от данных радикалов.

3. Результаты исследования легированных образцов диоксида титана в процессе фотокатализа

С целью выяснения роли различных парамагнитных центров в процессе фотокаталитического разложения органических соединений на примере формальдегида и толуола было выполнено исследование радикалов методом ЭПР в условиях фотокатализа. Была инициирована реакция окисления формальдегида и толуола непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. Результаты исследований на примере легированных азотом образцов с максимальной концентрацией примеси (N-TiO₂-3) представлены на рис. 5 и 6.

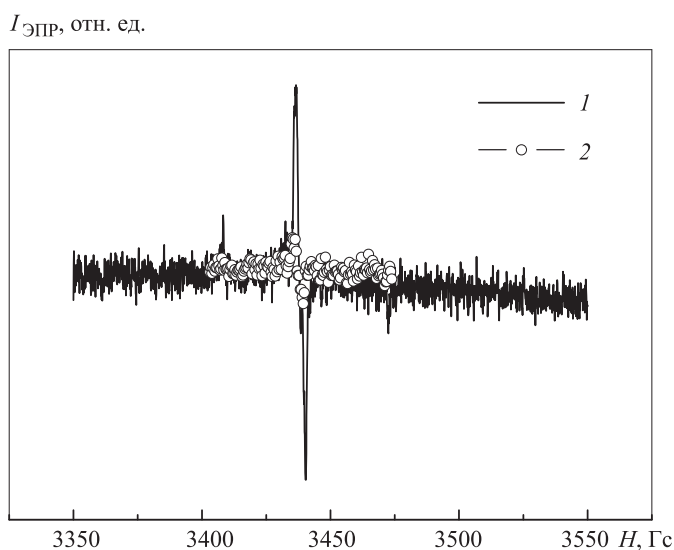


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов N-TiO₂-3 в темноте (1) и при освещении лампой накаливания (2) в присутствии молекул формальдегида. T = 300 К

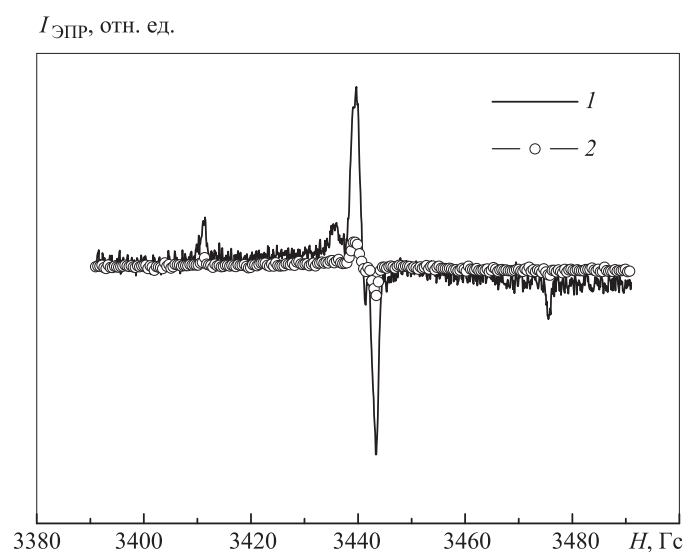


Рис. 6. Спектры ЭПР образцов N-TiO₂-3 в темноте (1) и при освещении лампой накаливания (2) в присутствии молекул толуола. T = 300 К

Спектры ЭПР N-TiO₂-3 в присутствии формальдегида и толуола похожи на спектры ЭПР для исходных образцов N-TiO₂. При освещении образцов резко уменьшается амплитуда сигнала ЭПР (рис. 5, 6). Эффект засветки был полностью обратим. Аналогичный эффект наблюдался и для радикалов NO[•]. Отсутствие в спектрах ЭПР легированных образцов O₂⁻-радикалов, которые эффективно генерируются при освещении посредством захвата фотовозбужденного электрона, можно объяснить, на наш взгляд, резким увеличением концентрации указанных радикалов в процессе освещения. Это приводит к их сильному диполь-дипольному взаимодействию и как следствие к огромному уширению линии ЭПР [9, 13].

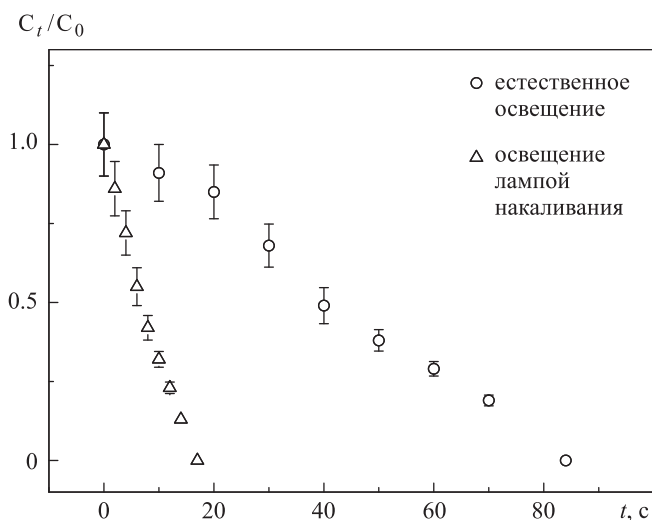


Рис. 7. Кинетики фотокатализа образцов N-TiO₂-3 при освещении естественным светом и лампой накаливания в присутствии молекул формальдегида. T = 300 К. C₀ — количество примеси в воздухе в момент времени t = 0, C_t — количество примеси в воздухе в момент времени t

Резкое падение интенсивности сигнала ЭПР в процессе фотокатализа с участием N-TiO₂ коррелирует с уменьшением количества токсичных примесей в воздухе (рис. 7). Такую корреляцию естественно объяснить тем, что процесс деградации изучаемых органических веществ на поверхности легированного азотом диоксида титана протекает за счет взаимодействия обнаруженных радикалов с молекулами примеси.

Заключение

Таким образом, на основании полученных данных и их анализа можно сделать следующие выводы.

1. Основным типом дефектов в исследованном нанокристаллическом диоксиде титана, легированном азотом, являются N[•]- и NO[•]-радикалы.
2. Основным типом дефектов в исследованном нанокристаллическом диоксиде титана, легированном углеродом, являются OH[•]- и CO₂[•]-радикалы.
3. При увеличении концентрации азота и углерода в исследуемых образцах количество радикалов в них возрастает.
4. При освещении образцов в присутствии токсичных примесей резко уменьшается амплитуда сигнала

ЭПР от $N^{\cdot-}$ и $NO^{\cdot-}$ -радикалов в образцах $N-TiO_2$ -З. Эффект засветки был полностью обратим.

5. В углеродных образцах резко возростала амплитуда сигнала ЭПР от $OH^{\cdot-}$ -радикалов.

6. Вариации амплитуды сигналов ЭПР коррелируют с уменьшением количества токсичных примесей в воздухе.

Работа поддержана Министерством образования и науки в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 16.513.11.3141 от 22 мая 2012 г.) и выполнена на оборудовании ЦКП МГУ имени М. В. Ломоносова.

Список литературы

1. Chong M.N., Jin B., Chow C. et. al. // Water Research. 2010. **44**. P. 2997.
2. Савинов Е.Н. // Соросовский образовательный журнал. 2000. **6**, № 11. С. 52.
3. Gao H., Zhou J., Dai D. et al. // Chem. Engineering Technology. 2009. **32**, N 6. P. 867.
4. Cui Y., Dua Hao., Wena L. // Solid State Communications. 2009. **149**. P. 634.
5. Kumar S.G., Devi L.G. // J. Phys. Chem. A. 2011. **115**. P. 13211.
6. Зайцев В.Б., Константинова Е.А., Дейген Д.М. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 5. С. 49.
7. Kokorin A.I., Bahnemann D.W. Chemical physics of nanostructured semiconductors. VSP. 2003. P. 264.
8. Livraghi S., Czoska A.M., Paganini M.C., Giamello E. // J. Solid State Chem. 2009. **182**, N 1, P. 160.
9. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., 1970.
10. Ovenall D.W., Whiffen D.H. // Molecular Physics. 1961. **4**. P. 135.
11. Anpo M., Shima T., Kubokawa Y. // Chemistry Letters. 1985. P. 1799.
12. Zhang H., Chen G., Bahnemann D.W. // J. Mater. Chem. 2009. **19**. P. 5089.
13. Керингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., 1970.

Investigation of the photoelectronic properties of nanocrystalline carbon- and nitrogen-doped titanium dioxide

E. A. Konstantinova^{1,a}, N. T. Le^{1,b}, P. K. Kashkarov¹, A. A. Zaytseva^{1,2}, V. G. Kytin²

¹Department of General Physics and Molecular Electronics;

²Department of Low Temperature Physics and Superconductivity,

Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^aliza35@mail.ru, ^blenickola@physics.msu.ru.

This paper reports the results of the study of photoelectronic properties of nanocrystalline titanium dioxide doped with carbon and nitrogen. Photo-generated paramagnetic radicals were detected and identified in nanocrystalline titanium dioxide by the electron paramagnetic-resonance method. The concentrations of the radicals versus the carbon and oxygen content were determined in the dark and under light exposure. The presence of C and CO_2 radicals in carbon-doped titanium dioxide and mainly N and NO radicals in nitrogen-doped titanium dioxide is shown. The concentration of the radicals increases under light exposure, which indicates the recharging processes of electronic states in the bandgap, due to the presence of a dopant, accompanied by generation of paramagnetic particles. The electron paramagnetic resonance data correlate with the kinetics of formaldehyde decomposition on the titanium dioxide samples under study.

Keywords: titanium dioxide, electron paramagnetic resonance, photocatalysis.

PACS: 76.30.-v, 81.16.Hc.

Received 31 May 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2014).

Сведения об авторах

1. Константинова Елизавета Александровна — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-19-44, e-mail: liza35@mail.ru.
2. Ле Николай Тханевич — аспирант; тел.: (495) 939-19-44, e-mail: lenickola@physics.msu.ru.
3. Кашкаров Павел Константинович — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-19-44, e-mail: pavel@vega.phys.msu.ru.
4. Зайцева Анна Андреевна — студентка; тел.: (495) 939-11-47, e-mail: zayceva.anna@physics.msu.ru.
5. Кытин Владимир Геннадьевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-11-47, e-mail: kytin@mig.phys.msu.ru.