

Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином

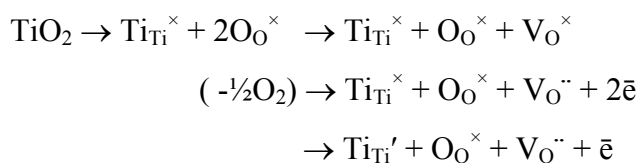
Чеботаева Г.С.

Мезопористый оксид титана обладает значительной фотокаталитической активностью в УФ-диапазоне, а также характеризуется узким распределением пор по размерам и хорошей кристалличностью, высокой устойчивостью к процессам фотокоррозии и отсутствием токсичности, что позволяет применять его в качестве компонента самоочищающихся покрытий, а также при бытовой и промышленной очистке воды и воздуха. Однако ширина запрещенной зоны оксида титана составляет 3-3,2 эВ (в зависимости от кристаллической фазы), поэтому, он проявляет значительную фотокаталитическую активность только при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны меньше 400 нм. Расширение спектра поглощения в видимую область позволило бы использовать солнечное излучение. В связи с этим разработка методов модификации оптических свойств мезопористого оксида титана, представляют большой практический интерес.

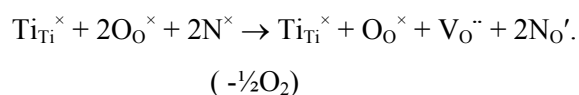
Одним из подходов, используемых для изменения оптических свойств TiO_2 , является допирование оксида титана, а наиболее перспективной допирующей добавкой, которая может занимать анионные позиции, является азот, однако его внедрение в структуру сопряжено с рядом трудностей. Гидразин, как химически активное вещество, может служить источником азота, а также может восстанавливать Ti^{+4} до Ti^{+3} , что ведет к образованию дефектов структуры и как следствие уменьшению ширины запрещенной зоны. Целью данной работы было установление корреляции между параметрами обработки мезопористого оксида титана гидразином, оптическими свойствами и фотокаталитической активностью.

По данным РФА и низкотемпературной адсорбции азота получен мезопористый оксид титана с нанокристаллическими стенками, состоящими из фаз анатаза и брукита.

По данным РФЭС и ИК после пропитки оксида титана гидразином и при низкой температуре отжига происходит частичное восстановление титана, которое может происходить согласно уравнениям:



и встраивание азота в кристаллическую решетку TiO_2 в позиции кислорода, которое может происходить согласно уравнению:



Согласно данным УФ-видимой спектроскопии, образование кислородных вакансий и допирование азотом мезопористого оксида титана не приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, однако приводит к появлению примесных уровней, что влечет за собой смещение края поглощения в видимую область.

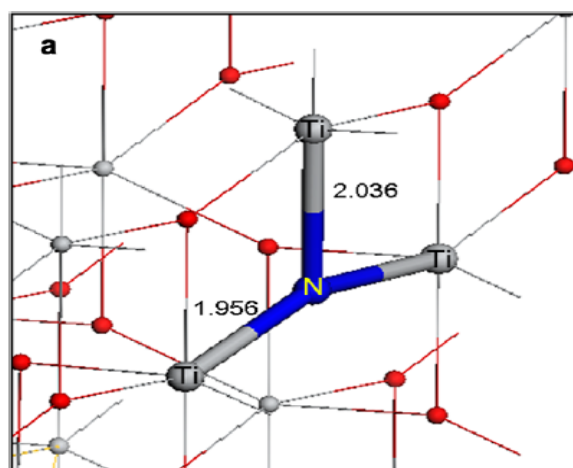


Рисунок 1. Вариант структуры TiO_2 , допированного азотом.

Сведения об авторе работы

Чеботаева Галина Сергеевна

Студентка 4 курса факультета наук о материалах

Научный руководитель: аспирантка 3 г/о Колесник Ирина Валерьевна

Награды:

диплом второй степени международной научной конференции «Ломоносов-2007»

диплом третьей степени международной научной конференции «Ломоносов-2009»

Публикации по теме работы:

1. Чеботаева Г.С., Колесник И.В., *Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином*// **Первый международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech'08**, декабрь 2008, Москва
2. Чеботаева Г.С., Колесник И.В., *Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином*// **XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, апрель 2009, Москва
3. Чеботаева Г.С., Колесник И.В., *Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином*// **XIX Менделеевский конкурс студентов-химиков**, июнь-июль 2009, Санкт-Петербург
4. I.V. Kolesnik, G.S, Chebotaeva, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, *Optical and photocatalytic properties of N-doped mesoporous titanium oxide*// **E-MRS Spring Meeting**, Strasbourg, France, 8-12 June 2009, book of abstracts, Symposium E, P3-69
5. I.V. Kolesnik, G.S. Chebotaeva, A.V. Ovchinnikov, A.A. Chernik, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, *Mesoporous titanium oxide and related nanocomposites for catalytic applications*// **NANO-2009**, Yekaterinburg, 20-24 April 2009, book of abstracts, p. 334.

Рекомендация

научного руководителя о выполнении работы

«Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином»

Чеботаевой Галиной Сергеевной

Чеботаева Галина Сергеевна начала работу в лаборатории неорганического материаловедения в 2006 году, будучи студенткой первого курса факультета наук о материалах МГУ. За время обучения на ФНМ она успешно совмещала отличную учебу с научной работой в лаборатории.

С начала обучения на ФНМ Галина Чеботаева активно участвовала в жизни лаборатории. В настоящее время она является соисполнителем ФЦНТП № 02.513.12.3017.

В работе Г.С. Чеботаевой было проведено исследование оптических свойств мезопористого оксида титана после обработки гидразином. В рамках работы установлено, что для нанокристаллического оксида титана наблюдаются как разрешенный, так и запрещенный переходы, а пропитка гидразином приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и, как следствие, сдвигу спектра поглощения оксида титана в видимую область. Показано, что обработка гидразином приводит к встраиванию азота в структуру TiO_2 и частичному восстановлению титана. Данные, полученные в ходе работы, представлены на пяти международных научных конференциях.

При выполнении работы Г.С. Чеботаева проявила себя как самостоятельный исследователь, владеющий современными методами синтеза и исследования неорганических материалов, такими как метод низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазовый анализ, УФ-видимая спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Большую часть измерений, а также обработку и интерпретацию данных Г.С. Чеботаева проводила самостоятельно.

В связи с вышесказанным, считаю работу Г.С. Чеботаевой «Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином» достойной присуждения премии им. чл.-корр. РАН Н.Н. Олейникова.

Научный руководитель:

асп. ФНМ И. В. Колесник

14.09.2009

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
Кафедра неорганической химии
Лаборатория неорганического материаловедения

МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДА ТИТАНА ПРИ ОБРАБОТКЕ ГИДРАЗИНОМ

Реферат работы на соискание премии чл.-корр. РАН Н.Н. Олейникова

Чеботаева Галина Сергеевна
IV курс Факультета Наук о Материалах

Научный руководитель:
асп. И.В. Колесник.

Москва 2009

Оглавление

1. Введение	5
2. Обзор литературы	6
2.1 Оксид титана как перспективный фотокаталитический материал	6
2.2 Допирование как путь улучшения фотокаталитических свойств.....	7
2.3 Синтез и свойства N-допированного оксида титана	8
2.4 Преимущества мезопористого оксида титана	10
3. Экспериментальная часть.....	12
3.1 Синтез образцов.....	12
3.1.1 Гидролиз изопропилата титана.....	12
3.1.2 Ультразвуковая обработка	12
3.1.3 Удаление темплата.....	12
3.1.4 Пропитка гидразином	12
3.1.5 Термическая обработка	12
3.2 Методы исследования.....	13
3.2.1 Рентгенофазовый анализ	13
3.2.2 Капиллярная конденсация азота при 77К.....	13
3.2.3 Спектроскопия диффузного отражения в УФ и видимой областях спектра	13
3.2.4 Инфракрасная спектроскопия.....	13
3.2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	14
4. Обсуждение результатов	15
4.1 Характеризация мезопористой структуры.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.2 Азот в кристаллической структуре TiO ₂	16
4.3 Модификация оптических свойств	18
5. Выводы	21
6. Список литературы	22

1. Введение

Мезопористые оксиды являются перспективными каталитическими материалами, благодаря своей высокой удельной площади поверхности и возможности контролировать диаметр пор на стадии синтеза. Мезопористый оксид титана, получаемый темплатным методом синтеза, путем гидролиза соединений титана в присутствии блок-сополимеров полиэтиленоксид-полипропиленоксид, обладает значительной фотокаталитической активностью в УФ-диапазоне, а также характеризуется узким распределением пор по размерам и хорошей кристалличностью, высокой устойчивостью к процессам фотокоррозии и отсутствием токсичности, что позволяет применять его в качестве компонента самоочищающихся покрытий, а также при бытовой и промышленной очистке воды и воздуха. Однако ширина запрещенной зоны оксида титана составляет 3-3,2 эВ (в зависимости от кристаллической фазы), поэтому, он проявляет значительную фотокаталитическую активность только при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны меньше 400 нм, а, следовательно, проведение фотокаталитических реакций с применением TiO_2 требует использования специальных источников ультрафиолетового излучения. Расширение спектра поглощения в видимую область позволило бы использовать солнечное излучение. В связи с этим разработка методов модификации оптических свойств мезопористого оксида титана, представляют большой практический интерес.

Одним из подходов, используемых для изменения оптических свойств TiO_2 , является допирование оксида титана, которое проводят как в катионные, так и в анионные позиции. Допирование в позиции титана обычно осуществляется такими катионами, как V^{5+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ce^{4+} в ходе совместного гидролиза соответствующих прекурсоров. Наиболее перспективной допирующей добавкой, которая может занимать анионные позиции, является азот, однако его внедрение в структуру сопряжено с рядом трудностей. Для этой цели может использоваться бомбардировка плазмой, микроволновая обработка в присутствии мочевины или отжиг в токе аммиака, а наиболее простым методом является обработка оксида титана гидразином. При этом последний метод позволяет проводить допирование оксида титана в наиболее мягких условиях, что особенно важно при работе с нанокристаллическими образцами, так как позволяет избежать спонтанного роста частиц.

Целью данной работы было получение мезопористого оксида титана темплатным методом синтеза и установление корреляции между параметрами обработки мезопористого оксида титана гидразином, термической модификацией, микроструктурой и оптическими свойствами.

2. Обзор литературы

2.1 Оксид титана как перспективный фотокаталитический материал

В настоящее время оксид титана находит широкое применение в качестве фотокатализатора для бытовой и промышленной очистки воды и воздуха, а также для создания самоочищающихся покрытий. По определению [1], фотокатализатором называется вещество, способное вызывать в результате поглощения им квантов света химические превращения участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные химические взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий.

Среди других полупроводников, которые могут быть использованы в качестве фотокатализаторов, таких как ZrO_2 , CdS , $CdSe$, $SrTiO_3$, ZnO , Nb_2O_5 , оксид титана выделяется тем, что обладает высокой стойкостью к процессам фотокоррозии, широко распространен в природе и не является токсичным, кроме того, существуют достаточно простые технологии производства фотокаталитических материалов на его основе. К числу фотокатализируемых реакций на поверхности оксида титана можно отнести множество реакций разложения органических веществ. К настоящему моменту установлено, что с помощью него могут быть окислены (минерализованы) до CO_2 и H_2O практически любые органические вещества [3]. Кроме того, изучены гибель и минерализация патогенных бактерий, вирусов, грибов на поверхности TiO_2 [4], что делает дезинфекцию еще одной перспективной областью его

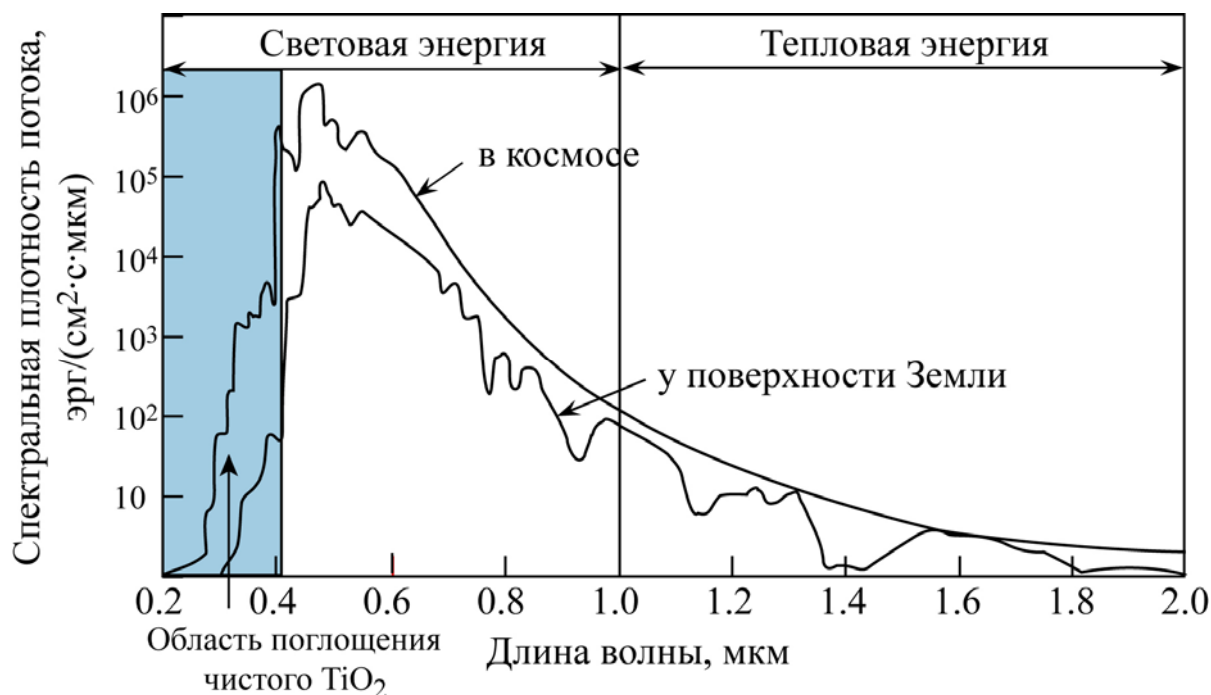


Рисунок 1. Спектр солнечного излучения в космосе и у поверхности земли [2].

применения. Фотовосстановление металлов для удаления растворенных ионов из сточных

вод и фотоокисление для дезактивации ионов металлов, не поддающихся восстановлению, а также для обезвреживания иона CN^- также являются сферами применения оксида титана [4].

Однако ширина запрещенной зоны оксида титана составляет 3-3,2 эВ (в зависимости от кристаллической фазы), поэтому, он проявляет значительную фотокаталитическую активность только при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны меньше 400 нм, а следовательно, проведение фотокаталитических реакций с применением TiO_2 требует использования специальных источников ультрафиолетового излучения.

Расширение спектра поглощения в видимую область позволило бы использовать солнечное излучение (рис.1). В связи с этим разработка методов модификации оптических свойств мезопористого оксида титана, представляют большой практический интерес.

2.2 Допирование как путь улучшения фотокаталитических свойств

Для улучшения фотокаталитических свойств оксида титана применяют ряд подходов, связанных с допированием различными катионами и анионами. Возможность применения этих подходов связана с тем, что энергетические уровни дефектов могут располагаться в запрещенной зоне, так что поглощение света дефектами (примесное поглощение) возможно и в более длинноволновой области [5]. Во многих работах было показано что, допированный TiO_2 обладает большей фотокаталитической активностью, чем недопированный, однако активность зависит от многих параметров, таких как концентрация допирующей добавки, энергетические уровни добавки в решетке оксида титана, распределение допирующих атомов [6].

По литературным данным [7], присутствие иона металла в матрице оксида титана значительно влияет на спектр поглощения, скорость рекомбинации носителей заряда и на их динамику на поверхности. При допировании ионами металлов часто наблюдается батохромный эффект – возникновение дополнительных уровней в запрещенной зоне. При этом введение примеси зачастую приводит к увеличению рекомбинации. Однако все эти явления могут компенсироваться повышением активности катализатора за счет поглощения в видимой области спектра. Такие ионы, как Fe^{3+} , Gd^{3+} , Ru^{3+} и Os^{3+} имеют очень устойчивую конфигурацию d^5 , которая нарушается при захвате электронов. В результате, допирование такими ионами улучшает перенос зарядов на поверхность полупроводника, что в свою очередь, способствует улучшению фотокаталитических свойств.

Для оксида титана, допированного в анионные позиции, в большинстве случаев наблюдается повышение фотокаталитической активности в видимой области спектра, в то время как активность при УФ-облучении падает. Так N-допированный оксид титана проявляют значительно более высокую активность в реакции окисления метиленового синего при облучении видимым светом, по сравнению с чистым TiO_2 , в то время, как при облучении УФ-светом наблюдается обратная ситуация [7].

2.3 Синтез и свойства N-допированного оксида титана

В последнее время много работ было посвящено изучению механизма улучшения фотокаталитических свойств оксида титана допированного азотом. Так в работе [8] было высказано предположение о том, что допирование азотом в анионные позиции смещает край поглощения в область более низких энергий и увеличивает фотокаталитическую активность в видимой области за счет уменьшения ширины запрещенной зоны.

Однако, по другим данным, смещение края поглощения происходит вследствие формирования центров окраски, поглощающих в видимом свете, а уменьшение ширины запрещенной зоны может возникнуть только вследствие сильного легирования полупроводника, чего нельзя сказать о рассматриваемых материалах на основе оксида титана [9].

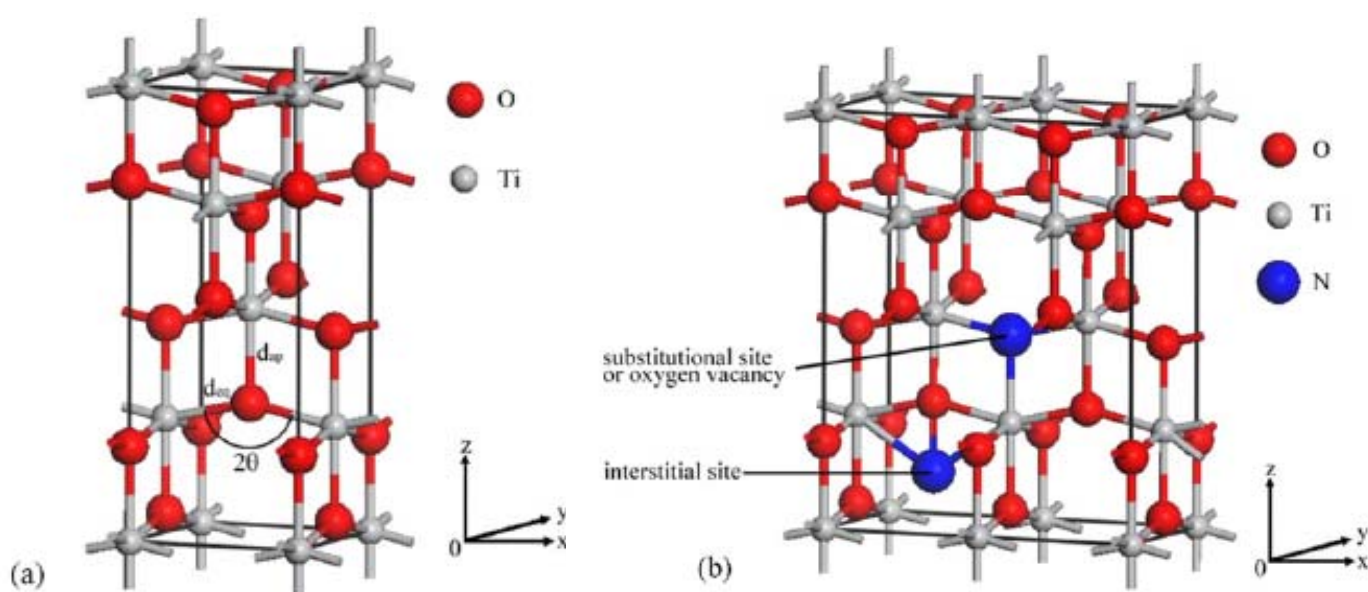


Рисунок 2. Элементарная ячейка TiO_2 со структурой анатаза (a) и вариант структуры TiO_2 допированного азотом (b) [10].

В работе [10] были рассчитаны кристаллическая структура, электронная структура и оптические свойства сверхъязеек оксида титана, содержащих атомы азота в позициях кислорода, в междоузлиях или вакансии по кислороду, после чего результаты сравнивали с экспериментальными данными. Было показано, что оксид титана, допированный в позиции кислорода, имеет мелкие акцепторные уровни над валентной зоной; содержащий вакансии по кислороду – мелкие донорные уровни под зоной проводимости, а TiO_2 , содержащий азот в междоузлиях кристаллической решетки имеет изолированные примесные уровни в запрещенной зоне. Кроме того, было рассчитано, что для рассмотренных материалов (за исключением оксида титана, содержащего вакансии по кислороду) будет иметь место уменьшение ширины запрещенной зоны на 0.03-0.23 эВ, и, таким образом, сдвиг края поглощения в видимую область.

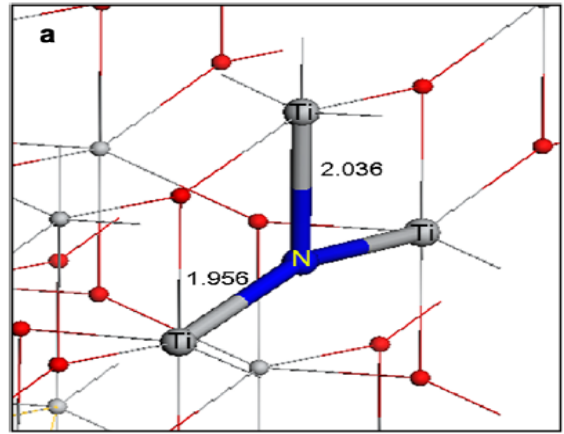


Рисунок 3. Вариант структуры TiO_2 , допированного азотом [11].

Уменьшение ширины запрещенной зоны на 0.11-0.12 эВ для оксида титана, содержащего азот в позициях кислорода, было заявлено в работе [11], в которой был также рассмотрен оксид титана со структурой анатаза. Также были рассчитаны длины связей N-Ti (рис.3) и N-O для случая допирования в междоузлия.

В работе [12] для анализа электронной структуры были использованы РФЭС спектры N 1s, O 1s и Ti 2p, на основе

полученных данных было сделано предположение о схемах фотокаталитических реакций для оксида титана, допированного в позиции кислорода и в междоузлия кристаллической решетки (рис.4).

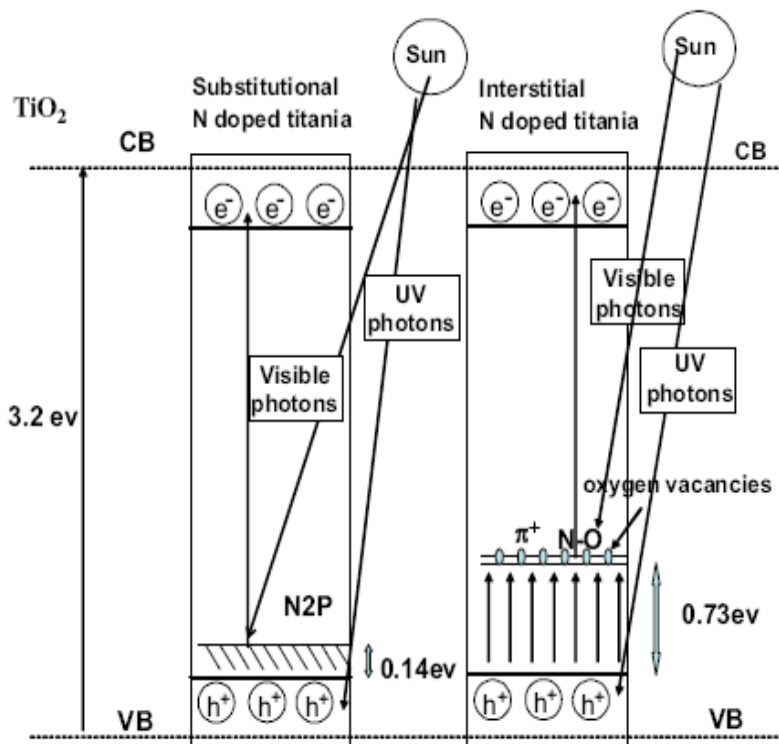


Рисунок 4. Схема фотокаталитических реакций для N-допированного TiO_2 [12].

Фотокаталитическая активность была исследована на реакциях разложения метилового оранжевого и фенола. Были подтверждены данные об увеличении

фотокаталитической активности оксида титана, допированного азотом, более того оказалось, что активность выше для образцов TiO_2 , допированного в междуузлия.

Все возможные методы синтеза оксида титана допированного азотом можно разделить на физические и химические. К физическим методам относится описанная в работе [8] бомбардировка пленок оксида титана плазмой из ионной пушки. Однако к недостаткам такого метода можно отнести небольшую глубину проникновения ионов азота и возможность обработки только с тонких пленок TiO_2 .

Одним из возможных химических подходов к синтезу допированного азотом оксида титана стал метод, при котором источник азота находится в газовой фазе. Так в работе [13] нанокристаллический TiO_2 был помещен в атмосферу Ar/NH_3 на 3 часа при температуре 1100°C , причем процесс присоединения азота отслеживался по изменению состава газовой фазы, а также по изменению данных термогравиметрического анализа по сравнению с недопированным оксидом титана.

Другим химическим методом является заявленный в работе [12] микроволновой метод синтеза. Порошки оксида титана и мочевины были диспергированы в этиленгликоле и обработаны ультразвуком для лучшей гомогенизации. Затем гомогенная смесь была помещена в микроволновую печь на 10-30 минут при температуре 135°C , то есть, выше чем температура разложения мочевины. После микроволнового синтеза осадок был отцентрифугирован, промыт и высушен на воздухе при 100°C в течение 10 часов.

Однако в работе [14] был заявлен более простой метод синтеза N-допированного TiO_2 . Гидразин как химически активное вещество, сгорающее на воздухе при комнатной температуре с большим выделением теплоты, может служить источником азота. Порошок оксида титана был помещен в гидразин на 12 часов, после чего отфильтрован и высушен на воздухе при 110°C , что привело к встраиванию атомов азота в структуру TiO_2 . Таким образом, пропитка гидразином при комнатной температуре – наиболее простой из заявленных в литературе методов синтеза оксида титана допированного азотом.

2.4 Преимущества мезопористого оксида титана

Для создания эффективного фотокатализатора необходимо получить хорошо закристаллизованный материал с мелким размером частиц. Мелкие частицы полупроводника препятствуют объемной рекомбинации носителей заряда, а отсутствие аморфной фазы в хорошо закристаллизованном образце означает меньшее число дефектов, что также ведет к уменьшению числа центров рекомбинации.

Таким образом, можно ожидать, что высокой активностью будет обладать нанопорошок оксида титана или пористое тело, стенки которого состоят из нанокристаллического TiO_2 . Среди пористых тел наиболее привлекательными для фотокатализа являются мезопористые материалы, которые в отличие от микропористых

обеспечивают свободную диффузию молекул загрязнителя, но в то же время обладают высокой удельной площадью поверхности (до 600 м²/г) по сравнению с макропористыми материалами.

Одним из наиболее интересных как с фундаментальной, так и с практической точек зрения подходов к получению мезопористого оксида титана является так называемый темплатный метод. Он заключается в проведении гидролиза и поликонденсации титан-содержащих прекурсоров в присутствии органических поверхностно-активных веществ, обращующих в растворе мицеллы, глобулы и жидкокристаллические фазы. К его преимуществам можно отнести возможность прецизионного контроля размера пор в диапазоне от 2 до 30 нм путем подбора темплата. Согласно литературным данным, наибольшей активностью обладает мезопористый оксид титана, полученный темплатным методом с использованием плюроники P123 и имеющий высокую удельную площадь поверхности, хорошо закристаллизованный и состоящий из смеси фаз анатаза и брукита [15]. Благодаря последнему фактору может происходить разделение зарядов на границе двух полупроводников, что препятствует их рекомбинации в объеме образца.

В настоящей работе методом темплатного синтеза был получен нанокристаллический мезопористый оксид титана. Для модификации его оптических свойств путем допирования азотом был использован метод, не приводящий к сильному разрушению изменению микроструктуры, позволяющий вводить допирующую добавку в наиболее мягких условиях, то есть, обработка гидразином.

Работа выполнена в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ.

3. Экспериментальная часть

3.1 Синтез образцов

3.1.1 Гидролиз изопропилата титана

Навеску триблоксополимера P123 ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$, BASF, 95%) растворяли в дистиллированной воде. К полученному раствору добавляли HNO_3 для создания кислой среды ($\text{pH} \approx 2$) и NH_4F для увеличения эффективности поликонденсации [16]. Затем быстро добавляли $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, что приводило к образованию белой суспензии. Мольное соотношение реагентов в смеси соответствовало $1\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4:0,016\text{P123}:14,79\text{HNO}_3:0,01\text{NH}_4\text{F}:164,35\text{H}_2\text{O}$. Суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 72 часов, затем центрифугировали, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали на воздухе. Полученные образцы были обозначены MT7_1 и MT7_2.

3.1.2 Ультразвуковая обработка

В ходе гидролиза образцы обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне Сапфир-4М (мощность 430 кВт, рабочая частота 35 кГц). Обработку проводили по прошествии 1 часа от начала гидролиза образца по 3 раза в течение 10 минут с перерывом 5 минут.

3.1.3 Удаление темплата

3.1.3.1 Термическая обработка

Для удаления темплата образец первой серии отжигали в токе кислорода (скорость нагрева $1,5^\circ/\text{мин}$) в течение 3 часов при температуре 180°C . Полученный образец был обозначен MT7_1_180.

3.1.3.2 Экстракция по методу Сокслетта

Для экстракции по методу Сокслетта использовали прибор, состоящий из круглодонной колбы, в которую помещали этанол, стеклянной трубки с пористой перегородкой, на которую насыпали образец MT7-2, и обратного холодильника. При кипячении растворителя его пары конденсировались в обратном холодильнике, а затем попадали на образец. Экстракцию проводили в течение 6 часов. После удаления темплата образец был обозначен MT7_2_SE.

3.1.4 Пропитка гидразином

После экстракции темплата все образцы были пропитаны гидразином в течение 8 часов, после чего образцы фильтровались и высушивались на воздухе. Полученные образцы были обозначены H и SEH для первой и второй серий соответственно.

3.1.5 Термическая обработка

Для проведения допирования и лучшей кристаллизации образцы были отождены в

токе азота при 180 и 250°C (серии Н_T и SEH_T, где T – температура отжига). Непропитанные образцы были отожжены в токе азота при 180°C и обозначены MT7_1_N2, SE_N2 соответственно для первой и второй серий.

3.2 Методы исследования

3.2.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Rigaku 2500 D-max на CuK_α-излучении ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне $2\theta=15-70^\circ$. Идентификацию проводили с использованием картотеки JSPDS.

Из полученных рентгенограмм по формуле Шеррера был рассчитан размер областей когерентного рассеяния (ОКР). В качестве стандарта для определения приборного уширения пиков был использован порошок Si (99,999%, размер частиц 0,5-1,0 мкм).

Расчет количественного соотношения фаз анатаза и брукита проводили по методике, описанной в работах [17, 18]. Площадь пиков на дифрактограмме получали путем математического описания пиков функциями псевдологарифма в программе Origin 8.0.

Вычисления проводили по формулам

$$W_A = k_A A_A / (k_A A_A + k_B A_B)$$

$$W_B = k_B A_B / (k_A A_A + k_B A_B),$$

где W_A и W_B – массовые доли фаз анатаза и брукита, A_A и A_B – интегральные интенсивности пиков анатаза (101) и брукита (121), k_A и k_B – корундовые числа, равные 0,886 и 2,721 соответственно.

3.2.2 Капиллярная конденсация азота при 77К

Измерения свойств поверхности образцов проводили с помощью метода капиллярной конденсации азота при 77К на приборе Nova 4200e (Quantachrome, USA). Полученные изотермы адсорбции-десорбции были использованы для оценки величины удельной площади поверхности образцов по методу BET (Brunauer-Emmett-Teller), а также для оценки величины мезопористости и функции распределения пор по размерам по методу ВДН (Barrett-Joyner-Halenda).

3.2.3 Спектроскопия диффузного отражения в УФ и видимой областях спектра

Исследования спектров поглощения проводили на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer) в интервале длин волн от 190 до 1100 нм в режиме диффузного отражения. Расчет ширины запрещенной зоны проводили по методике, описанной в работе [19].

3.2.4 Инфракрасная спектроскопия

Исследования образцов методом ИК-Фурье спектроскопии проводили на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One в интервале 3500-1000 см⁻¹ в режиме диффузного отражения без предварительной пробоподготовки.

3.2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли на приборе LAS 3000, для возбуждения использовалось излучение $Al_{K\alpha}$ с энергией 1486,6 эВ. Калибровку проводили по линии C 1s (энергия связи 285 эВ).

4. Обсуждение результатов

4.1 Характеризация микроструктуры и фазового состава

По данным низкотемпературной адсорбции азота полученные в ходе работы образцы характеризуются высокой площадью поверхности и узким распределением пор по размерам, характерными для мезопористых структур. Средний радиус пор для всех образцов составляет 17\AA . Следует отметить, что в случае серии МТ_7_1 площадь поверхности образца после обработки гидразином и отжига уменьшается незначительно. В случае образца, подвергнувшегося экстракции темплата растворителем площадь поверхности несколько ниже, однако распределение пор по размерам остается достаточно узким, что говорит о том, что мезопористая структура сохраняется.

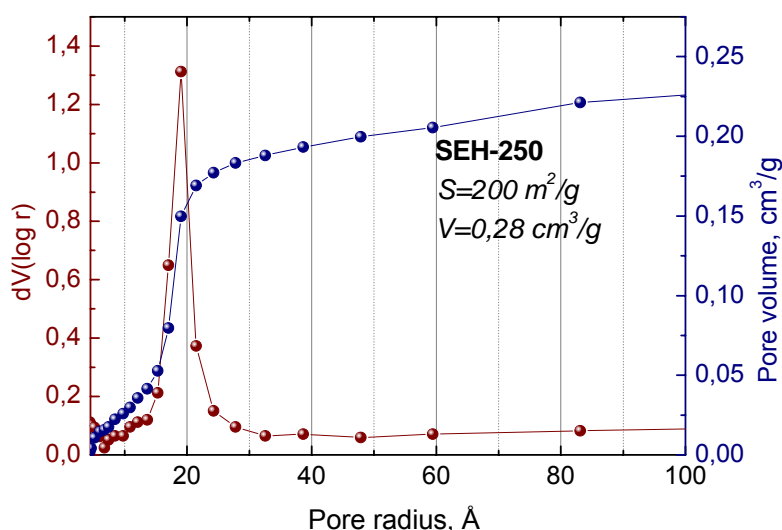


Рисунок 5. Распределение пор по размерам для образца SEH-250

Из данных рентгенофазового анализа был рассчитан фазовый состав и размер ОКР полученного мезопористого оксида титана (табл. 1). Наблюдается рост относительной интенсивности пиков для отожженных образцов по сравнению с неотожженными, так как после отжига происходит кристаллизация аморфной фазы (приложение 1). Кроме того, следует отметить, что при обработке гидразином наблюдается относительное увеличение доли фазы брукита по сравнению с образцом, отожженным в восстановительной атмосфере. Это может быть связано с тем, что в щелочной среде происходят изменения поверхности аморфной фазы оксида титана, а именно состояния ОН-групп, что приводит к изменению фазового состава после отжига.

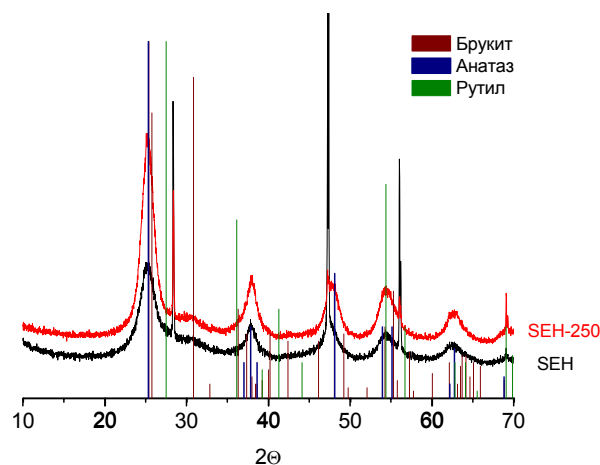


Рисунок 6. Рентгенограммы отожженного и неотожженного оксида титана

Таким образом, использование гидразина для проведения допирования оксида титана азотом в мягких условиях приводит к некоторому изменению фазового состава образцов в сторону увеличения содержания фазы брукита. В то же время при термической обработке, проводимой после пропитки гидразином, практически не происходит уменьшения размеров частиц. Кроме того, у образцов сохраняется мезопористая структура, о чем свидетельствуют узкое распределение пор по размерам и высокие значения удельной площади поверхности.

Таблица 1. Характеристики полученных образцов, рассчитанные из данных РФА и низкотемпературной адсорбции азота

4.2 Встраивание азота в кристаллическую структуру TiO_2

Серия	Образец	Размер ОКР, нм (± 1 нм)		Состав, % (± 10 %)		S, $\text{м}^2/\text{г}$ ($\pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$)
		анатаз	брукит	анатаз	брукит	
1	MT7_1	5	4	80	20	--
	MT7_1_180	5	2	47	53	290
	H	5	2	59	41	--
	H-180	5	3	70	30	260
	H-250	5	2	61	39	--
	MT7_1_N2	5	10	87	13	--
2	MT7_2	5	3	69	31	--
	MT7_2_SE	5	3	62	38	--
	SEH	5	2	33	67	--
	SEH-180	5	2	51	49	--
	SEH-250	5	2	59	41	200
	SE_N2	5	5	85	15	--

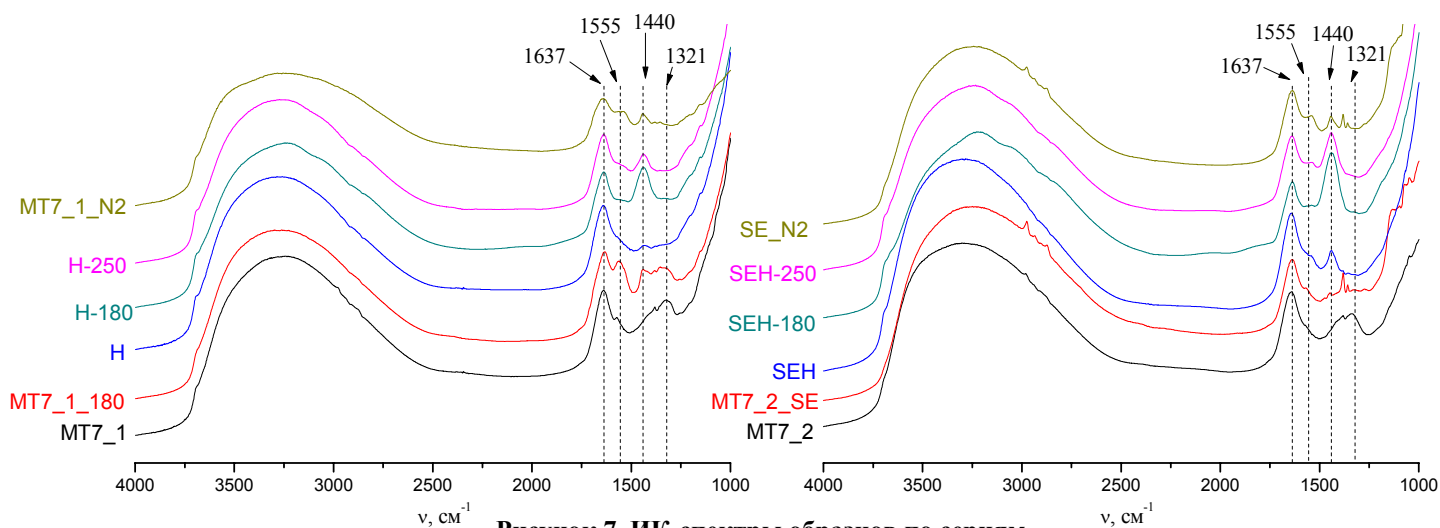


Рисунок 7. ИК-спектры образцов по сериям

По данным ИК-спектроскопии, в спектрах образцов, необработанных гидразином и неотожженных в восстановительной атмосфере, присутствует широкий пик при 1350 см^{-1} , соответствующий адсорбированному нитрату [20], который пропадает после обработки. В свою очередь, спектрах образцов, обработанных гидразином и отожженных в инертной атмосфере, обнаруживается пик при 1440 см^{-1} , приписываемый колебаниям связи N-Ti. Таким образом, можно сделать вывод о встраивании атомов азота в кристаллическую решетку оксида титана, которое может осуществляться путем допирования в позиции кислорода и в междоузлия кристаллической решетки.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно также проследить изменения в координации атомов азота в структуре TiO_2 , причем эти данные хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Достаточно большой ($0,6 - 1,1\text{ эВ}$) сдвиг линий титана $\text{Ti } 2p_{1/2}$ и $\text{Ti } 2p_{3/2}$ в область низких энергий свидетельствует о частичном восстановлении титана вследствие образования вакансий по кислороду или вследствие допирования азотом в позиции кислорода (рис. 8). При этом восстановление титана может происходить согласно уравнениям:

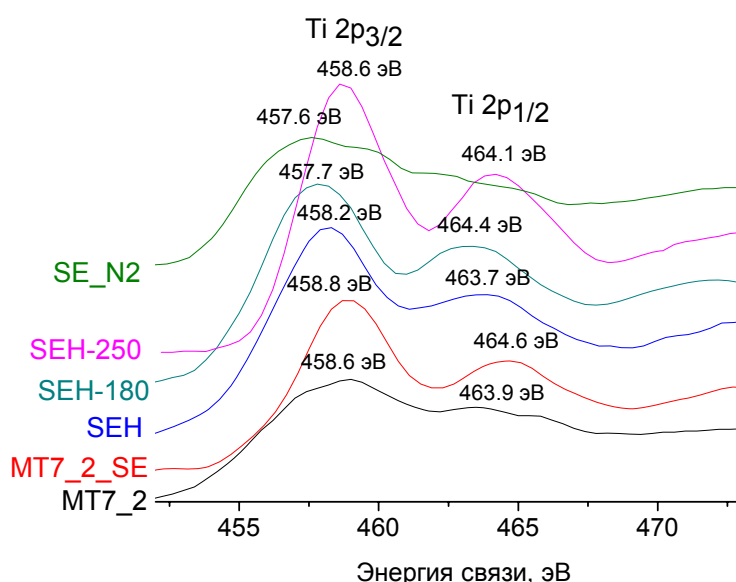
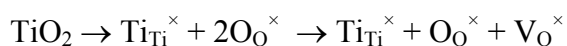
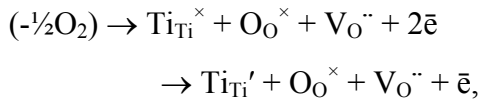
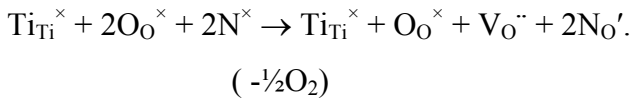


Рисунок 8. Спектры РФЭС для образцов серии 2.





а встраивание азота в структуру – согласно следующему уравнению:



Наблюдаемый сдвиг на 0,2 эВ по литературным данным соответствует встраиванию атомов азота в междоузлия кристаллической решетки оксида титана [12].

Данные РФЭС для линий азота 1s также говорят о том, что сначала в образцах присутствует адсорбированный азот в виде нитрата (пик около 404 эВ). В образцах,

обработанных гидразином и отожженных при небольшой температуре, пик, приписываемый азоту, сдвигается в сторону более низких энергий, что свидетельствует о допировании азотом в позиции кислорода и частичном восстановлении титана (пик при 398-400 эВ).

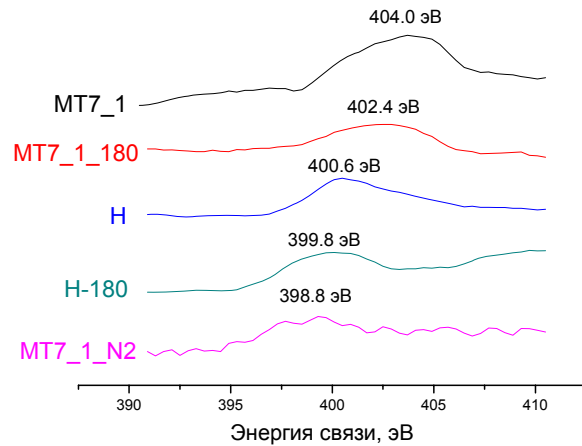


Рисунок 6. Спектры РФЭС для образцов серии 1

4.3 Модификация оптических свойств

Электронные свойства были исследованы методом спектроскопии диффузного отражения в УФ и видимой области. По данным спектроскопии поглощения были рассчитаны энергии, необходимые для возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. В общем случае спектр поглощения полупроводника можно описать как:

$$\alpha = \frac{\sum_i A_i (h\nu - E_{gi})^{m_i}}{h\nu}$$

где α – коэффициент поглощения, а E_{gi} – энергия оптического перехода.

Степенной показатель m зависит от природы перехода и может быть равен 1/2, 3/2, 2 или 3 для прямых разрешенных, прямых запрещенных, непрямых разрешенных и непрямых запрещенных переходов соответственно. По литературным данным в нанокристаллическом оксиде титана может происходить изменение динамики носителей заряда, в результате чего становятся возможными оптические переходы, которые являются запрещенными в объемном TiO_2 [21]. Для расчета энергий прямого и непрямого разрешенных переходов спектры были перестроены в координатах $h\nu$ от $(\alpha h\nu)^m$, где $m=1/2$ или 2 соответственно. При этом энергия перехода определялась путем экстраполяции линейного участка графика на ось энергий. Значения энергий переходов составили $E_1=3,27-3,42$ эВ; $E_2=2,81-3,14$ эВ. Для проверки этих

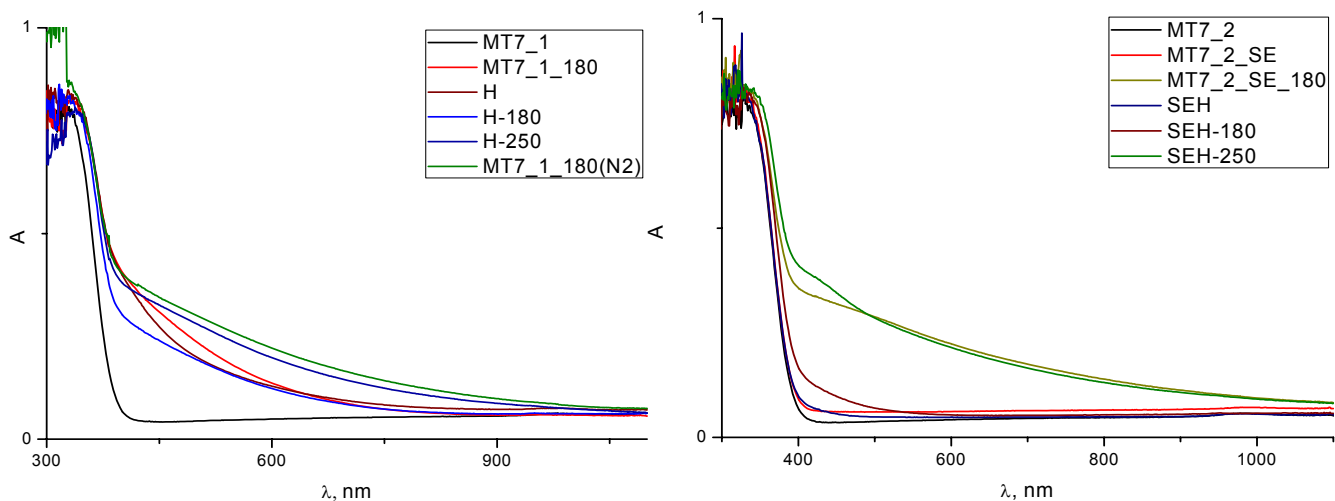


Рисунок 9. Спектры диффузного отражения в УФ и видимой области

данных значения показателя m_i для каждого из переходов были получены по наклону линейного участка спектра поглощения в координатах $\ln(\alpha h\nu)$ от $\ln(E_{gi} - h\nu)$, причем

Таблица 2. Энергии прямых и непрямых переходов, рассчитанные из данных спектроскопии диффузного отражения в УФ и видимой области

Серия	Образец	E_{g1}	E_{g2}	M_1	m_2
1	MT7_1	3,42	3,13	0,56	2,24
	MT7_1_180	3,28	2,86	0,55	2,01
	H	3,28	2,88	0,57	2,15
	H-180	3,30	3,00	0,65	1,95
	H-250	3,27	2,90	0,60	2,27
	MT7_1_N2	3,31	2,81	0,51	2,25
2	MT7_2	3,38	3,11	0,44	2,42
	MT7_2_SE	3,39	3,14	0,53	2,02
	SEH	3,40	3,12	0,50	2,13
	SEH-180	3,34	3,07	0,52	2,16
	SEH-250	3,28	2,93	0,56	1,98
	SE N2	3,32	2,96	0,54	2,06

значения m для первого перехода оказались близки к 0,5 (прямой разрешенный переход), а для второго к 2 (непрямой разрешенный переход). Рассчитанные величины энергии возбуждения для прямых и непрямых переходов приведены в таблице 2.

Согласно модели локализации экситона в наночастице, при увеличении размера частиц ширина запрещенной зоны должна уменьшаться, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными. Энергия возбуждения электрона из валентной зоны в зону проводимости начинает падать только после отжига, при котором происходит рост кристаллических частиц, в то время как допирование оксида титана азотом при пропитке гидразином на ширину запрещенной зоны не влияет, как и было заявлено в работе [9].

Обнаруженный сдвиг края полосы поглощения в спектрах (рис. 9) объясняется наличием примесных уровней, что хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии и РФЭС. Так в серии 2 для образцов MT7_2 и MT7_2_SE данные ИК-спектроскопии и спектры

РФЭС свидетельствуют о наличии адсорбированного в ходе синтеза нитратного азота, при этом сдвига края поглощения не происходит. Для образцов SEH, SEH-180 и SE_N2 в спектрах диффузного отражения имеет место так называемый «хвост» – наличие некоторого объясняется мелкими примесными уровнями. Эти данные хорошо согласуются с данными РФЭС, исходя из которых, достаточно большой сдвиг пиков Ti 2p в область низких энергий свидетельствует о допировании азотом в позиции кислорода и формировании связи Ti-N-Ti [12], причем по литературным данным [10] именно при таком допировании наблюдаются мелкие примесные уровни. Что касается спектра диффузного отражения для образца SEH-250, на нем явно виден дополнительный пик вблизи края поглощения, который может объясняться наличием примесного уровня вблизи центра запрещенной зоны, который соответствует допированию в междоузлия [10]. Наличие азота в междоузлиях кристаллической решетки подтверждается небольшим сдвигом пиков Ti 2p на спектрах РФЭС в область низких энергий [12].

Таким образом, использование гидразина для мягкого введения атомов азота в качестве допирующей добавки является весьма перспективным методом модификации оптических свойств нанокристаллического диоксида титана, так как практически не влияет на микроструктуру и не вызывает роста частиц. Полученные таким образом материалы, обладающие высокой удельной площадью поверхности и состоящие из нанокривоаллических фаз анатаза и брукита могут рассматриваться в качестве перспективных фотокатализаторов в видимой части спектра.

5. Выводы

1. Темплатный метод синтеза позволяет получить мезопористый оксид титана с высокой удельной площадью поверхности и кристаллической структурой пор, состоящей из фаз анатаза и брукита.

2. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии после пропитки оксида титана гидразином и при низкой температуре отжига происходит частичное восстановление титана и встраивание азота в кристаллическую решетку TiO_2 в позиции кислорода. При высокой температуре отжига происходит встраивание атомов азота в междоузлия кристаллической решетки.

3. Образование кислородных вакансий и допирование азотом мезопористого оксида титана не приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, однако приводит к появлению примесных уровней, что влечет за собой смещение края поглощения в видимую область.

6. Список литературы

1. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии (Ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон.) Новосибирск: Наука, 1991.
2. Физическая энциклопедия. // Москва: Советская энциклопедия, 1988.
3. Masao Kaneko, Ichiro Okura. Photocatalysis: science and technology. Springer-Verlag, Berlin, Okimura, Tokyo, 2002.
4. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. // Progress in Solid State Chemistry. 2004. V.32, P. 33-177.
5. М.Е. Акопян. Молекулярные фотопроцессы на границе раздела газ – твердое тело. // Соросовский образовательный журнал. 1998. №2, С. 115-120.
6. Michael R. Hoffman, Scot T. Martin, Wonyong Choi and Detlef W. Bahnemann. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. // Chemical Review. 1995. V.95, P. 69-96.
7. Xiaobo Chen and Samuel S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. // Chemical Review. 2007. V.107, P. 2891-2959.
8. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. // Science. 2001. V.293.
9. Nick Serpone. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? // Journal of Physical Chemistry B. 2006. V.110, P. 24287-24293.
10. Zongyan Zhao and Qingju Liu. Mechanism of higher photocatalytic activity of anatase TiO₂ doped with nitrogen under visible-light irradiation from density functional theory calculation. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2008. V.41, P.25105-25115.
11. Lan Mi, Yu Zhang, Pei-Nan Wang. First-principles study of the hydrogen doping influence on the geometric and electronic structures of N-doped TiO₂. // Chemical Physics Letters. 2008. V.458, P. 341-345.
12. Feng Peng, Lingfeng Cai, Hao Yu, Hongjuan Wang, Jian Yang. Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible-light photocatalytic activity. // Journal of Solid State Chemistry. 2008. V.181, P. 130-136.
13. G. Mangamma, P.K. Ajikumar, R. Nithya, T.N. Sairam, V.K. Mittal, M. Kamruddin, S. Dash and A.K. Tyagi. Synthesis and gas phase nitridation of nanocrystalline TiO₂. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2007. V.40, P. 4597-4602.
14. Danzhen Li, Hanjie Huang, Xu Chen, Zhixin Chen, Wenjuan Li, Dong Ye, Xianzhi Fu. New synthesis of excellent visible-light TiO_{2-x}N_x photocatalyst using a very simple method. // Journal of Solid State Chemistry. 2007. V.180, P. 2630-2634.

15. М.В. Харламова, И.В. Колесник, А.С. Шапорев, А.В. Гаршев, А.С. Вячеславов, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков. Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. Т.57, №1, стр. 43-48
16. J.M. Kim, Y.J. Han, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. One-step synthesis of ordered mesocomposites with non-ionic amphiphilic block copolymers: implications of isoelectric point, hydrolysis rate and fluoride. // Chemical Communications. 2000. V.24, P. 2437-2438.
17. H.Z. Zhang, J.F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insight from TiO₂. // Journal of Physical Chemistry B. 2000. V.104, I.15, P. 3481-3487.
18. H.Z. Zhang, J.F. Banfield. Thermodynamic analysis of nanocrystalline titania. // Journal of Materials Chemistry. 1998. V.8, I.9, P. 2073-2076.
19. S. Chakrabarti, D. Ganguli, S. Chaudhuri. Optical properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed on sol-gel silica spheres. // Physica E. 2004. V.24, P. 333-342.
20. J.A. Navio, C.Cerrillos and C. Real. Photo-induced transformation, upon UV illumination in air, of hyponitrite species N₂O₂²⁻ preadsorbed on TiO₂ surface. // Surface and interface analysis. 1996. V.24, P. 355-359.
21. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles-size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor? // Journal of Physical Chemistry. 1995. V.99, I.45, P. 16646-16654.