

06.5;08.1

## Содопирование диоксида титана для фотокатализа

© Н.В. Чиркунова<sup>1,2</sup>, М.В. Дорогов<sup>1</sup>, А.Е. Романов<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

E-mail: mvdorogov@itmo.ru

Поступило в Редакцию 6 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 3 апреля 2023 г.

Принято к публикации 4 апреля 2023 г.

Исследованы дисперсные, фотокаталитические и оптические свойства наночастиц  $\text{TiO}_2$ , допированных серой и оловом. Определена зависимость ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  от содержания допирующих примесей. Показано, что одновременное допирование диоксида титана оловом и серой повышает фотокаталитическую активность материала по сравнению с таковой для недопированного, а запрещенная зона уменьшается до 2.98 eV, что на 0.13 eV меньше, чем в случае допирования одним оловом.

**Ключевые слова:** наночастицы диоксида титана, структурные и оптические свойства, содopирование.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.11.55530.19522

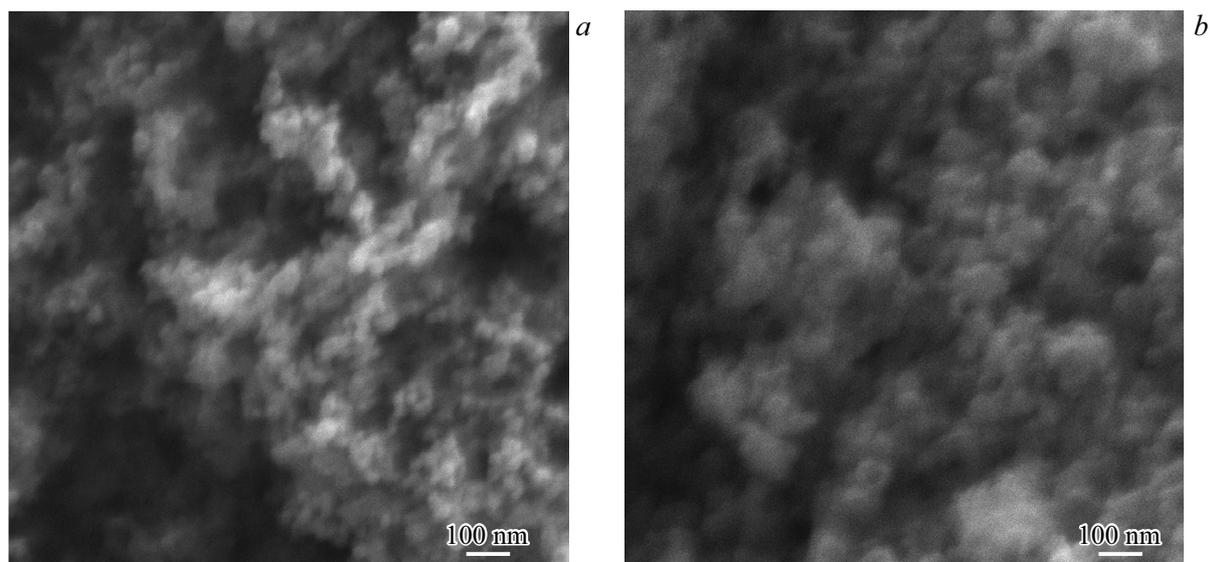
Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) широко используется при разработке газовых сенсоров, фотоэлектродов, солнечных элементов, фотокатализаторов для реакций разложения широкого спектра органических и неорганических веществ (фенолов, пестицидов, токсинов и др.) [1–3]. Материалы с большой площадью поверхности на основе  $\text{TiO}_2$  в виде нанопорошков и нанопористых структур являются наиболее востребованными для применения в фотокатализе. В первую очередь это связано с увеличением площади поверхности фотокатализатора, на которой и протекают химические реакции. Роль поверхности также связана с изменениями в электронной подсистеме материала [4–6]. В целом наноструктурированные материалы обладают специфическими тепловыми, электрическими, оптическими и магнитными свойствами [7–10].

Одной из основных проблем повышения эффективности таких фотоактивных материалов, как диоксид титана, является необходимость расширения спектральной области их чувствительности без ухудшения других параметров. Расширение спектральной области диоксида титана возможно за счет допирования атомами металлов и неметаллов. Известно, что при содopировании активность образцов выше, чем при введении соответствующих добавок по отдельности [11]. Повышенная активность допированных образцов диоксида титана в видимом диапазоне электромагнитного спектра объясняется образованием дополнительных энергетических уровней внутри запрещенной зоны полупроводника, связанных с допирующими элементами и внутренними дефектами (кислородные вакансии, межузельные ионы титана), что приводит к кажущемуся сужению запрещенной зоны [12,13]. Допирование диоксида титана может способствовать фотокаталитическим реакциям за счет увеличения разделения фотогенерированных электронов и дырок. Однако примесные ионы металлов при допировании также могут способствовать усилению рекомбинации носителей заряда и снижению общей фотокатали-

ческой эффективности [14,15]. Добавки катионов олова в фотокатализатор  $\text{TiO}_2$  сужают запрещенную зону и улучшают разделение носителей заряда, введение анионов серы дополнительно сдвигает край валентной зоны вверх и усиливает фотокаталитическую активность в видимой области спектра излучения. В настоящей работе исследовалось влияние допирования наноструктурированного диоксида титана оловом и серой одновременно. Использовался коммерчески доступный нанопорошок диоксида титана Degussa P25 с размером частиц менее 50 nm. Допирование оловом и серой осуществлялось механическим смешением диоксида титана и сульфата олова ( $\text{SnSO}_4$ ) с концентрациями Sn 1, 2, 3, 4, 5 at.%. При большем содержании допирующего металла его частицы значительно перекрывают поверхность и уменьшают эффективность работы фотокатализатора. Результирующая смесь отжигалась при температуре 400°C в электропечи СНОЛ 8.2/1100 в течение 18 h. Полученный образец промывался в дистиллированной воде, центрифугировался и сушился в сушильном шкафу при 105°C в течение 2 h.

Фотокаталитическая активность допированного  $\text{TiO}_2$  изучалась на модельном органическом загрязнителе — метиленовом синем (МС). Использовался классический емкостной реактор периодического действия с источником излучения в видимом диапазоне (лампа Philips TL-D 18W/54-765 со светофильтром 400–746 nm). Концентрация МС в растворе определялась фотометрическим методом на спектрофотометре Shimadzu UV-2600. Фотокатализатор предварительно диспергировался в исследуемом растворе МС с помощью ультразвуковой ванны в течение 10 min. На первом этапе устанавливалось сорбционное равновесие (выдержка в темном боксе в течение 30 min), затем включался источник излучения для осуществления процесса фотокатализа, концентрация МС определялась каждые 30 min.

Морфология и размеры наночастиц образцов исследовались с помощью сканирующего электронного



**Рис. 1.** Микрофотографии диоксида титана: *a* — коммерческий P25, *b* — коммерческий P25, допированный оловом и серой (5 at.% Sn).

Массовые доли элементов в образцах (в wt.%)

Элемент	Образцы TiO <sub>2</sub> с различным содержанием допантов				
	1 at.% Sn	2 at.% Sn	3 at.% Sn	4 at.% Sn	5 at.% Sn
Ti	49.93	51.18	51.30	53.89	53.36
O	45.07	42.12	39.70	35.33	33.64
Sn	4.63	6.26	8.49	10.19	12.32
S	0.37	0.44	0.51	0.59	0.68

микроскопа Mira-3 Tescan. Микрофотографии исходного порошка P25 и допированного диоксида титана показаны на рис. 1, при этом хорошо видно, что частицы имеют размер менее 50 nm во всех образцах.

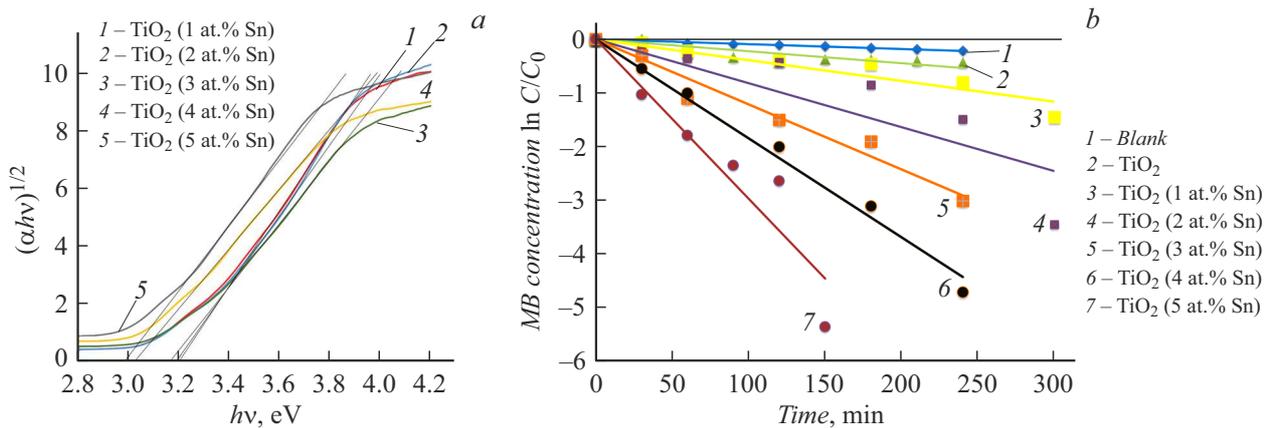
Содержание элементов в образцах определялось методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Shimadzu EDX-8000). Для этого из порошков спрессовывались таблетки, для которых измерялся спектр в вакууме. В таблице представлены результаты определения состава образцов.

Спектры диффузного отражения фотокаталитически активных материалов измерялись с помощью интегрирующей сферы ISR-2600Plus. Для нахождения ширины запрещенной зоны образцов полученные спектры перестраивались по формуле Кубелки–Мунка [16] в координатах Тауца [17]. Экстраполяцией прямого участка на графиках зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  до пересечения с осью абсцисс определялись значения ширины запрещенной зоны (рис. 2, *a*), где  $\alpha$  — коэффициент поглощения материала.

Ширина запрещенной зоны недопированного образца составляет 3.31 eV. Для образцов с содержанием олова 1, 2, 3, 4 и 5 at.% она составила 3.2, 3.19, 3.16, 3.02

и 2.98 eV соответственно. Сера помимо того, что она дополнительно сужает запрещенную зону TiO<sub>2</sub>, является центром захвата фотогенерированных электронов, а также улучшает фотокаталитические характеристики материала за счет ингибирования рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок. Среди исследованных образцов наилучшую фотокаталитическую активность при разложении МС показал образец с содержанием олова 5 at.%.

Для сравнения фотокаталитических свойств и эффективности содопирования на графике разложения МС (рис. 2, *b*) представлены данные для чистого диоксида титана P25, допированного оловом и серой с разной концентрацией допантов и холостой пробы (раствор МС без фотокатализатора — *Blank*). Согласно полученным данным, образец P25 сорбирует МС на поверхности, но при дальнейшем облучении видимым светом изменения концентрации МС практически не происходит. Для образца, допированного 5 at.% олова, время разложения МС составило 3 h, что является хорошим результатом. Так, в работе [18] при использовании фотокатализатора, содопированного медью и азотом (2Cu–3N–TiO<sub>2</sub>), к этому времени концентрация МС составляет 18% от на-



**Рис. 2.** Спектры диффузного отражения в координатах Тауца (а) и кинетика фотокаталитического разложения метиленового синего (МВ) под лампой Philips TL-D 18W/54-765 со светофильтром 400–746 nm (b).

чальной, а для образца P25 — 66%. При использовании дополнительно изготовленного образца фотокатализатора, допированного 6 at.% олова, за 5 h произошло разложение 91% МС. Рассчитанные значения эффективной константы скорости реакции для P25, 2Cu–3N–TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (5 at.% Sn) равны  $(0.2, 1.4, 2.5) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Таким образом, показано, что механическое допирование не приводит к существенному изменению размера частиц порошка диоксида титана. Установлено уменьшение ширины запрещенной зоны диоксида титана при допировании Sn и S с максимально достижимым изменением на 0.3 eV (до 2.98 eV) при содержании Sn 5 at.%. При использовании в качестве допирующей добавки только олова достигается снижение ширины запрещенной зоны до 3.11 eV [19]. Данные энергодисперсионного анализа (см. таблицу) указывают на изменение в стехиометрии образцов, при этом у образца с содержанием Sn 5 at.% наблюдается избыток катионов, что может быть следствием образования кислородных вакансий, которые также увеличивают фотокаталитическую активность материала. Из исследованных образцов наибольшую фотокаталитическую активность при разложении органического загрязнителя в видимом диапазоне света проявляют образцы диоксида титана со средним размером частиц около 50 nm, допированные серой и оловом (5 at.% Sn).

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 075-15-2021-1349).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M.L. Matias, A. Pimentel, A.S. Reis-Machado, J. Rodrigues, J. Deuermeier, E. Fortunato, R. Martins, D. Nunes, *Nanomaterials*, **12** (6), 1005 (2022). DOI: 10.3390/nano12061005
- [2] С.Е. Ручкин, Ю.С. Жидик, Ю.Н. Юрьев, А.А. Рунц, Е.Д. Гончарова, А.В. Юрьева, *Письма в ЖТФ*, **48** (17), 33 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.17.53285.19150 [S.E. Ruchkin, Y.S. Zhidik, Y.N. Yuryev, A.A. Runts, E.D. Goncharova, A.V. Yuryeva, *Tech. Phys. Lett.*, **48** (9), 30 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.09.55078.19150].
- [3] N.V. Chirkunova, M.M. Skryabina, M.V. Dorogov, *Rev. Adv. Mater. Technol.*, **2** (3), 44 (2020). DOI: 10.17586/2687-0568-2020-2-3-44-50
- [4] N.P. Benekohal, M.J. Sussman, H.-Ch. Chiu, M. Uceda, R. Gauvin, G.P. Demopoulos, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (11), D3013 (2015). DOI: 10.1149/2.0111511jes
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *Письма в ЖТФ*, **46** (22), 3 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.22.50298.18439 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (11), 1103 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020110243].
- [6] Z. Xiu, M. Guo, T. Zhao, K. Pan, Z. Xing, Z. Li, W. Zhou, *Chem. Eng. J.*, **382**, 123011 (2020). DOI: 10.1016/j.cej.2019.123011
- [7] N.U.M. Nor, E. Mazalan, C. Risko, M. Crocker, N.A.S. Amin, *Appl. Surf. Sci.*, **586**, 152641 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.152641
- [8] M.-I. Mendoza-Diaz, A. Lecestre, L. Salvagnac, B. Bounor, D. Pech, M. Djafari-Rouhani, A. Esteve, C. Rossi, *Appl. Surf. Sci.*, **588**, 152919 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.152919
- [9] T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi, K. Hirao, *J. Phys. Chem.*, **109** (11), 4947 (2005). DOI: 10.1021/jp044771r
- [10] A.S.M. Nur, M. Sultana, A. Mondal, S. Islam, F.N. Robel, M. Aminul Islam, M.S.A. Sumi, *J. Water Process Eng.*, **47**, 102728 (2022). DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102728
- [11] X. Cheng, Y. Shang, Y. Cui, R. Shi, Y. Zhu, P. Yang, *Solid State Sci.*, **99**, 106075 (2020). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.106075
- [12] Q. Guo, Ch. Zhou, Z. Ma, X. Yang, *Adv. Mater.*, **31**, 1901997 (2019). DOI: 10.1002/adma.201901997

- [13] V.O. Gridchin, K.P. Kotlyar, A.V. Vershinin, N.V. Kryzhanovskaya, E.V. Pirogov, A.A. Semenov, P.Y. Belyavskiy, A.V. Nashchekin, G.E. Cirilin, I.P. Soshnikov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1410**, 012054 (2019).  
DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012054
- [14] S. Li, P. Miao, Y. Zhang, J. Wu, B. Zhang, Y. Du, X. Han, P. Xu, *Adv. Mater.*, **33**, 2000086 (2021).  
DOI: 10.1002/adma.202000086
- [15] C. Thambiliyagodage, *Environ. Nanotechnol. Monitor. Manag.*, **16**, 100592 (2021).  
DOI: 10.1016/j.enmm.2021.100592
- [16] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, **38** (5), 448 (1948).  
DOI: 10.1364/JOSA.38.000448
- [17] R. López, R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **61** (1), 1 (2012). DOI: 10.1007/S10971-011-2582-9
- [18] R. Jaiswal, J. Bharambe, N. Patel, A. Dashora, D.C. Kothari, A. Miotello, *Appl. Catal. B*, **168-169**, 333 (2015).  
DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.12.053
- [19] M. Sohail, N. Baig, M. Sher, R. Jamil, M. Altaf, S. Akhtar, M. Sharif, *ACS Omega*, **5** (12), 6405 (2020).  
DOI: 10.1021/acsomega.9b03876