

**С.А. Горбачев, И.И. Осовская**

**Диоксид титана. Повышение его  
фотокаталитической  
активности.**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург  
2019**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

---

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

**С.А. Горбачев, И.И. Осовская**

# **Диоксид титана. Повышение его фотокаталитической активности.**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург  
2019**

**УДК 546.03**

**ББК**

**О 352**

Горбачев С.А., Осовская И.И. Диоксид титана. Повышение его фотокаталитической активности./ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2019.-С.24.

Учебное пособие содержит краткий теоретический материал о диоксиде титана, о его получении, свойствах и применении; о способах увеличения его фотокаталитической активности для изучения дисциплин: «Нанотехнологии химической технологии производства полимеров» и для выполнения выпускных квалификационных работ.

Рекомендовано для бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология».

Рецензенты: Докт. физ-мат наук профессор Лейман В.И.; зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, канд. хим. наук. Евдокимов А.Н.

Подготовлено кафедрой физической и коллоидной химии ВШТЭ СПбГУПТД.

Рекомендовано методической комиссией института технологии ВШТЭ СПбГУПТД.

---

Редактор и корректор

Техн. редактор Л. Я. Титова Темплан 2019, поз.54

---

Подп. к печати .07.2019 Формат 60x84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная. Печ.л. 2.0; уч.-изд.л. 2.0 Тираж 25 экз. Изд. №54 Заказ

---

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,  
198095,СПб., ул. Ивана Черных,4.

© Высшая школа технологии и энергетики  
Санкт-Петербургского государственного  
университета промышленных технологий и  
дизайна, 2019

© Горбачев С.А., Осовская И.И., 2019

## Оглавление

Введение .....	5
1. Основные понятия о фотокатализе .....	7
2. Физико-химические свойства диоксида титана.....	8
3. Получение диоксида титана.....	10
3.1. Основные методы промышленного получения диоксида титана. ..	10
3.2 . Золь-гель процесс получения диоксида титана.....	11
4. Применение диоксида титана .....	14
5. Основы усовершенствования фотокатализа .....	16
6. Диоксид титана, легированный углеродом .....	19
Заключение .....	23
Библиографический список.....	24

## Введение

Фотокаталитические процессы за последнее десятилетие вызывают все больший интерес. Такие процессы находят широкое промышленное применение, например: фотокаталитическое разложение вредных органических соединений, как в растворах, так и в газовой фазе, преобразование солнечной энергии в химическую и электрическую, создание сенсоров и устройств нанопотоники, процессы органического синтеза. Фотокаталитические реакции способны протекать при комнатной или более низкой температуре под действием видимого излучения, что позволяет использовать солнечную энергию для проведения полезных процессов. Большинство систем, используемых в качестве гетерогенных фотокатализаторов — это полупроводники. Наиболее часто используют диоксид титана, что связано с его высокой фотокаталитической активностью, высокой химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности. Однако фотокатализ с использованием диоксида титана имеет ряд существенных недостатков. Так, ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет 3,0-3,2 эВ; поглощение света диоксидом титана лежит в УФ-области спектра, поэтому эффективность работы фотокатализаторов под действием видимого излучения составляет менее 10 %. Также наблюдается недостаточно высокий квантовый выход фотопревращения, что связано с высокой степенью рекомбинации носителей заряда, низкой удельной поверхностью, а также малой адсорбционной способностью  $\text{TiO}_2$ .

Повышение фотокаталитической активности катализаторов на основе диоксида титана является актуальной задачей современного фотокатализа. Перспективным направлением повышения фотоактивности является использование диоксида титана, модифицированного добавками различной природы. Известно, что нанесение  $\text{TiO}_2$  на подходящий носитель позволяет увеличить удельную поверхность катализаторов, а, следовательно, доступность реагентов к активным центрам  $\text{TiO}_2$  возрастает.

Это позволяет повысить фотокаталитическую активность систем. Еще одним направлением улучшения свойств диоксида титана является допирование атомами неметаллов (например, азота) и наночастицами металлов (такими как, благородные металлы). Это позволяет получить дополнительное поглощение в видимом диапазоне спектра и одновременно повышает эффективность процесса разделения зарядов.

## 1. Основные понятия о фотокатализе

Катализ в переводе с греческого слова «каталюзис» означает разложение, или разрушение. Этот термин встречается уже в XVI в. в сочинениях алхимика Либвиуса. Однако, каталитические процессы использовались в практических целях еще со времен глубокой древности, например, приготовление теста при хлебопечении, сбраживание виноградного сока при получении вина, приготовлении уксуса и т.д. Что касается фотокатализа, это слово состоит из двух частей фото... (от греч. фотос — свет), соответствующая по значению слову «фотографический и катализ, изменение скорости химических реакций в присутствии веществ (катализаторов), вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с реагирующими веществами, но восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав. Таким образом, фотокатализ – это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий. Эффект фотокатализа - минерализации загрязнений на поверхности катализатора под действием мягкого ультрафиолетового излучения - открыт еще в 20-е годы прошлого века. Однако наибольшему интересу к фотокатализу способствовали пионерские работы А. Фуджишима в 1970 году, которые открыли путь для широкого применения диоксида титана при конверсии солнечной энергии. С этого момента разработано большое количество разнообразных фотокатализаторов.

## 2. Физико-химические свойства диоксида титана

Диоксид титана известен в виде нескольких модификаций: это кристаллы с тетрагональной сингонией (анатаз, рутил) и ромбической сингонией (брукит). Кроме этих трех модификаций, встречающихся в природе, получены ещё две модификации высокого давления — ромбическая IV и гексагональная V.

Титан в решетке рутила окружен шестью атомами кислорода. Два атома кислорода располагаются в той же плоскости, что и титан, а по два атома кислорода находятся на поверхностях, расположенных выше и нижеуказанной плоскости. В ячейке находятся по две молекулы  $\text{TiO}_2$ . Схема расположения атомов в пространстве представлена на рис. 1.

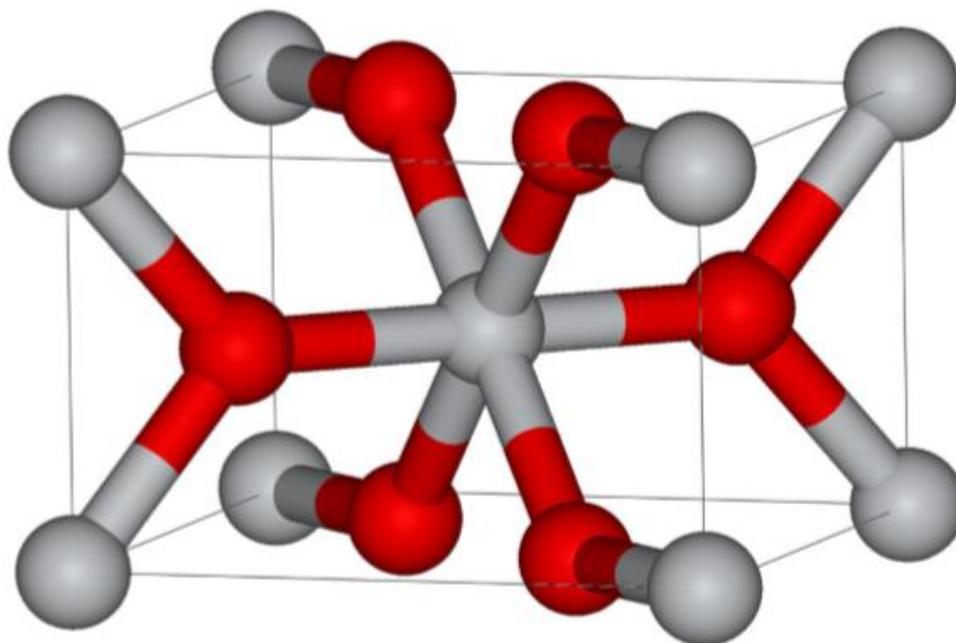


Рисунок 1. Диоксид титана в рутильной форме (серые кружки – атомы титана, красные – атомы кислорода)

Анализ также построен из кислородных октаэдров с атомами Ti в центре октаэдров. Октаэдры анатаза отличаются от рутиловых только расстоянием между атомами Ti и кислорода, лежащими в одной плоскости. В ячейке анатаза находятся четыре молекулы TiO<sub>2</sub>. Энергия решетки рутила отличается от энергии решетки анатаза на 0.5%. Схема расположения атомов анатаза в пространстве представлена на рис. 2.

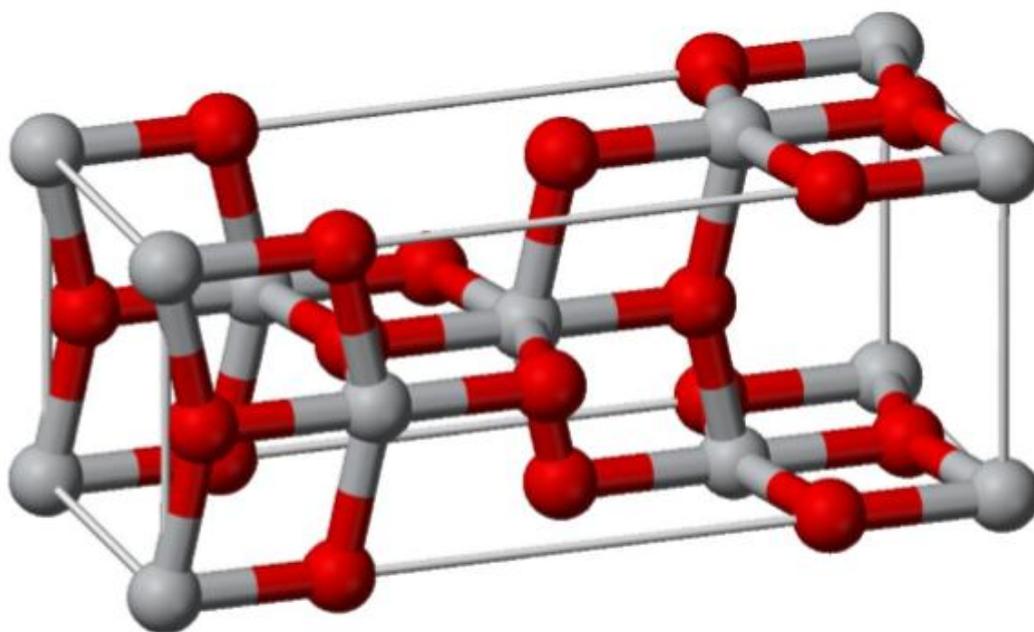


Рисунок 2. Диоксид титана в анатазной форме (серые кружки – атомы титана, красные – атомы кислорода)

При нагревании анатаз необратимо превращается в рутил. Переход наблюдается в диапазоне температур от 300 до 1000 °C и протекает с разной скоростью в случае различных образцов TiO<sub>2</sub>, что объясняется влиянием многих факторов: предысторией анатазного образца, содержанием в нем различных примесей, размером частиц, продолжительностью нагревания.

### 3. Получение диоксида титана

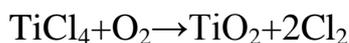
#### 3.1. Основные методы промышленного получения диоксида титана.

Основными методами промышленного получения диоксида титана являются сернокислотный и хлоридный. Сернокислотный метод основан на обработке титановых концентратов (в основном используется ильменит  $\text{FeTiO}_3$ ) и титановых шлаков серной кислотой с получением раствора титанил-сульфата  $\text{TiOSO}_4$ , который подвергают гидролизу с образованием гидроксида титана  $\text{Ti}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , далее образовавшийся осадок прокаливают и получают порошок диоксида титана со структурой анатаза или рутила. Хлоридный способ промышленного получения нанодисперсных порошков диоксида титана основан на высокотемпературных реакциях тетрахлорида титана в газовой фазе. Существуют два вида хлоридного способа: парофазный гидролиз и окисление.

В основе парофазного гидролиза лежит реакция:



Окисление – более перспективный метод, позволяющий создать замкнутый цикл по хлору:



Окисление начинается при  $600^\circ\text{C}$ , но скорость реакции невелика. Для достижения нужных скоростей процесс проводят при  $1300^\circ\text{C}$ .

Прогрессивным методом является сжигание  $\text{TiCl}_4$  в высокочастотном плазмотроне, где кислород воздуха предварительно ионизируют нагреванием до  $2000^\circ\text{C}$ . Полученные частицы  $\text{TiO}_2$  подвергают резкому охлаждению – «закалке» во избежание их роста, агрегации и спекания. В настоящее время широко распространенным методом получения мелкодисперсного диоксида титана является золь-гель технология, включающая большое многообразие приемов. Известно, что нанодисперсные частицы диоксида титана получают с использованием золь-гель технологии. Поэтому рассмотрим золь-гель технологию для получения  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2. Золь-гель процесс получения диоксида титана

К настоящему времени в мировой практике создано несколько способов получения диоксида титана на основе золь-гель технологии, но для разработки промышленного технологического процесса не хватает теоретических основ для обоснования такого процесса.

*Основные стадии процесса.* Золь-гель технология является одним из наиболее перспективных методов массового получения наночастиц и материалов на их основе. Этот метод не только не требует больших затрат, но и позволяет получать продукты особой чистоты, к тому же по сравнению с другими методами его коммерческое применение представляется наиболее эффективным. Золь-гель технология позволяет гибко регулировать условия проведения процесса, что дает возможность получить желаемые структурные характеристики, такие как однородность, размер частиц, их морфология, размер и объем пор, и удельная площадь поверхности. Реологические свойства золь-гелей могут быть изменены в широких пределах, что означает возможность получения пленок, волокон, монолитов и других образований, а также регулирования структуры получаемых гелей. С точки зрения коллоидной химии золь-гель процесс – это процесс перехода золя в гель за счет коагуляции, структурообразования, концентрирования и т.д. В современном понимании термин золь-гель процесс (или золь-гель технология) обозначает целый комплекс процессов, включающий обычно гидролиз, поликонденсацию, золь- и гелеобразование, сушку, прокалку, иногда другие процессы. Условно по виду технологических операций золь-гель процесс делят на следующие стадии:

1) Получение гомогенного раствора компонентов будущего материала.

2) Выделение составляющих компонентов материала в твердом виде. Основным способом проведения этой стадии является гидролиз. Эта стадия считается самой важной, так как на ней определяется размер

будущих частиц, условия их дегидратации, величина поверхности, способность к спеканию и т.д.

3) Сушка материала. Обычно она сопровождается усадкой золя. Часто в материалах появляются трещины, которые могут расти вплоть до полного диспергирования образца. Результат этой стадии зависит от типа материала и подбора условий сушки.

4) Прокаливание или спекание материала.

Так как вторая стадия производства имеет исключительное значение для результата всего процесса в целом, имеет смысл остановиться на ней подробнее. В зависимости от условий проведения этой стадии выделяют три основных типа золь-гель процессов:

1) При смешении исходных компонентов происходит реакция гидролитической конденсации, которая приводит к образованию агрегативно-устойчивых золь (этот способ еще называют коллоидным золь-гель процессом). Пути и способы дальнейшей переработки золь зависят от назначения получаемого материала. Таким методом получают монолиты, нити, пленки, покрытия, порошки и т.д. Достоинством этого метода является возможность варьирования в широких пределах размеров частиц золя и условий гелирования, а значит влияния на характеристики получаемого золя.

2) В целом этот метод похож на первый, с той разницей, что стадии получения золя и геля совмещают, т.е. формирование геля идет непосредственно вслед за образованием высокодисперсных частиц, а иногда и параллельно ему. Общим для первого и второго методов является то, что основными элементами структуры геля являются высокодисперсные частицы золя.

3) Этот метод отличается от предыдущих тем, что при его проведении используется контролируемый гидролиз (т.е. гидролиз при соотношении (вода / гидролизуемое вещество) ниже стехиометрического). Недостаток воды приводит к тому, что частицы как таковые не формируются, зато в растворе образуется т.н. гомогенный (полимерный)

гель, что обусловлено появлением сетки металло-кислородных связей во всем объеме раствора. Частицы образуются при последующей сушке и температурной обработке геля. Этот метод используется при получении пленок и покрытий. Недостатком его является сложность в плане управления процессом.

## 4. Применение диоксида титана

Диоксид титана широко используется в различных отраслях промышленности. Большая часть производимого диоксида титана используется для производства масляных красок и эмалей в качестве белого пигмента и цветных красок. В лакокрасочной промышленности  $TiO_2$  используется в форме анатаза и рутила с наполнителями.

Диоксид титана с размером частиц 10-60 мкм нашел применение для матирования волокна искусственного шелка (целлюлозы) в массе и на поверхности благодаря высокой фотохимической активности. Наряду с мелом, каолином, гипсом и другими минеральными пигментами, диоксид титана применяется при производстве белой бумаги.  $TiO_2$  широко используется как катализатор, в частности, в реакциях дегидратации этилового и пропилового спиртов, окисления метиленового голубого, конденсации уксусного альдегида и многих других. Кроме того, диоксид титана применяется для производства адсорбентов, полупроводниковых материалов и выпрямителей. Большое значение приобрели тонкие пленки  $TiO_2$  в оптическом приборостроении - это прозрачные интерференционные пленки, изменяющие и регулирующие оптические свойства деталей из стекла, кварца, кристаллов и полупроводниковых материалов. Одной из областей применения  $TiO_2$  являются неорганические мембраны, широко применяемые для процессов микрофльтрационного и ультрафльтрационного разделения. Керамические мембраны на основе диоксида титана представляют несомненный интерес, поскольку обладают каталитическими и фотокаталитическими свойствами наряду с другими преимуществами керамических мембран. Так, они могут быть использованы как для катализа, так и для удаления продуктов реакции благодаря функции разделения в газовой или жидкой фазах. Вследствие фотохимической активности мембраны на основе  $TiO_2$  способны разлагать сложные органические молекулы, такие как полихлорированные дифенилы и другие загрязнители окружающей среды. Кроме того, мембраны на

основе диоксида титана обычно прозрачные или слабо окрашенные, что дает им преимущества в отдельных областях применения, где желательны определенные оптические свойства. Эти мембраны обладают и достаточно высокой механической прочностью. Большой интерес представляют фотохимические свойства диоксида титана, а именно возможность проводить минерализацию токсичных отходов и других вредных веществ путем их фотокаталитического окисления на поверхности  $\text{TiO}_2$  до воды и  $\text{CO}_2$ . Другой перспективной областью применения диоксида титана его использование в качестве носителя для катодных катализаторов со сниженным содержанием платины. Таким образом, можно сделать вывод, что диоксид титана является весьма перспективным материалом для использования его в современных отраслях науки и техники и требует широкого производства.

## 5. Основы усовершенствования фотокатализа

Фотокаталитическую реакцию можно определить как реакцию, индуцированную поглощением света твердым материалом, фотокатализатором, который остается неизменным в процессе реакции. Под полупроводниковым фотокатализом повсеместно понимают ускорение фотохимической реакции на поверхности твердых полупроводников. Однако, как показано в литературе не все фотокаталитические процессы могут быть классифицированы как каталитические. Катализом, согласно распространенному определению, является ускорение реакции, происходящей с уменьшением общей энергии, путем уменьшения энергии активации, тогда как фотокатализ также включает в себя реакции, протекающие с увеличением общей энергии, с накоплением энергии, к примеру, расщепление воды. В контексте полупроводников, например, что касается  $\text{TiO}_2$ , фотокатализ обычно описывают групповой моделью, в которой происходят одновременно, по крайней мере, две реакции: (а) окисления с фотогенерированием дырок и (б) восстановление с фотогенерированием электронов. Эти процессы должны происходить в равных соотношениях, если катализатор остается в неизменном виде.

Первым ключевым событием является поглощение фотонов с образованием пары электрон-дырка. Чтобы перевести электрон в свободное состояние, энергия падающего света должна быть больше, чем разность энергий между валентной зоной и зоной проводимости. Успешное преодоление этой стадии зависит от ширины запрещенной зоны полупроводника. В настоящее время основной причиной низкой эффективности преобразования солнечной энергии для  $\text{TiO}_2$  является ширина запрещенной зоны 3,2 и 3,0 эВ для анатаза и рутила соответственно. Это означает, что  $\text{TiO}_2$  может быть возбужден только УФ излучением с длиной волны  $< 380\text{нм}$ , которое составляет только 5 % всего

солнечного спектра. Поэтому разработка фотокатализаторов, способных поглощать свет видимой области спектра представляет большой интерес, и требует проектирования веществ с шириной запрещенной зоны менее 3,0 эВ. Желательный размер и характеристика запрещенной зоны могут быть заранее определены прикладной задачей. Например, для расщепления воды, нижний уровень зоны проводимости должен быть более отрицательным, чем окислительно-восстановительный потенциал  $H^+/H_2$  (0 В против ВЭ), а верхний уровень валентной зоны - более положительным, чем редокс потенциал  $O_2/H_2O$  (1,23 В против ВЭ), т.е. теоретический минимум запрещенной зоны для расщепления воды составляет 1,23 эВ. Альтернативой прямого изменения ширины запрещенной зоны  $TiO_2$  является использование фотосенсибилизатора с узкой запрещенной зоной, который возбуждается видимым светом с более низкой энергией и способен переносить возбужденные электроны или дырки на  $TiO_2$ . Исследователями осуществлялись многочисленные попытки поиска таких веществ среди красителей и полупроводников с узкой запрещенной зоной.

Вторым ключевым событием является разделение и диффузия генерированных светом электронов и дырок: либо диффузия к поверхности полупроводника, месту полезных реакций а, либо их рекомбинация. Как показывают результаты спектроскопических исследований с временным разрешением, временные промежутки захвата электрона дыркой или рекомбинации чрезвычайно малы (порядка  $10^{-6}$ - $10^{-15}$  с), что может существенно снижать фотокаталитическую активность. Это является одной из причин повышенного интереса к наноматериалам. Однако если размер частицы уменьшается, то расстояние, которое нужно пройти фотогенерированным электронам и дыркам к поверхности, месту полезных реакций, сокращается, таким образом, уменьшая вероятность рекомбинации. Важно стремиться к развитию путей синтеза, с помощью которых производятся частицы надлежащего качества, в то время как размер частиц уменьшается. Впрочем, существует ограничение в отношении минимальных размеров, до которых желательно уменьшать

частицы фотокатализатора, в связи с наступлением квантовых эффектов. Они становятся существенными при размерах частиц менее 2 нм как для анатаза, так и рутила, приводят к синему сдвигу запрещенной зоны.

Завершающим событием являются химические реакции на поверхности полупроводника, для которых существенную роль играют характеристики поверхности (активные участки) и количественная величина (площадь). Для получения подходящих активных участков часто вводятся кокатализаторы, такие как Pt, NiO и RuO<sub>2</sub>, наиболее широко используемые на сегодняшний день. Кроме того, желательно, чтобы активный центр имел низкую восприимчивость для прохождения обратной реакции, в рассматриваемом случае рекомбинация H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> в системе расщепления воды. Увеличения площади поверхности можно достичь путем использования высокопористых материалов и/или уменьшения размеров их частиц. Следовательно, высокое значение соотношения площади поверхности к объему в случае наноразмерных частиц, палочек, трубок, хлопьев и т.д. является еще одной важной причиной для разработки и проектирования фотокаталитических материалов на наноуровне. Также для фотокатализаторов или подложек желательно иметь материалы, которые имеют высокую способность к захвату или адсорбции реагирующих веществ, а также которые облегчают перенос реагирующих веществ к активным участкам. Они могут быть активированы путем химической модификации поверхности и увеличения площади поверхности путем создания нанострукту.

Подводя итоги, отметим, что просматривается три основных подхода для повышения фотокаталитической активности: регулировка величины запрещенной зоны или расширение диапазона длин волн возбуждающего света путем использования фотосенсибилизаторов, сведение к минимуму рекомбинации носителей заряда и продвижение вперед реакции и адсорбции реагирующих веществ путем обеспечения активных участков надлежащего качества и количества.

## 6. Диоксид титана, легированный углеродом

Предпринималось множество попыток повышения фотокаталитической активности  $TiO_2$  путем использования различных металлических примесей, таких как Fe, Cr, Mo, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Er, а в последнее время и неметаллических элементов, таких как N, C, S, B, P и F. Легирование азотом и углеродом привлекло к себе внимание в связи с низкой стоимостью и явным сужением ширины запрещенной зоны, кроме того, имеет место значительное улучшение способности поглощать видимую часть спектра. Об этих усовершенствованиях впервые сообщалось с целью обратить внимание на проблему, и в настоящее время эти публикации часто цитируются. Было показано, что легирование углеродом повышает активность в большей степени, чем легирование азотом. Например, Ohtani впервые продемонстрировал высокую фотоактивность легированного углеродом  $TiO_2$  в фотоэлектрохимическом контексте путем измерения скорости расщепления воды на  $H_2$  и получив значение эффективности фотопреобразования выше, чем 8,35% (хотя эта высокая эффективность много комментировалась и подвергалась сомнению). Кроме того, в литературе показано, что массивы нанотрубок  $TiO_{2-x}C_x$  обеспечивают гораздо более высокую плотность фототока (в 20 раз), и более эффективное фотоэлектрохимическое разложение воды под действием видимого света ( $\lambda > 420$  нм), чем массивы чистых нанотрубок. Некоторые ученые сравнили фотокаталитическую деградацию метиленового синего (МС) при облучении видимым светом ( $420 \text{ нм} < \lambda < 700 \text{ нм}$ ) с использованием легирования углеродом (C -  $TiO_2$ ), легирования азотом (N- $TiO_2$ ), а также легирования углеродом и азотом (C-N- $TiO_2$ ) наночастиц, приготовленных золь-гелевым методом. Они обнаружили более значительное сужение запрещенной зоны и существенно более высокую фотокаталитическую активность в последнем образце (в 3,5 раза больше деградировавшего МС).

Обычно считается, что C - TiO<sub>2</sub> труднее синтезировать, чем N - TiO<sub>2</sub>, и до настоящего времени он применялся менее широко. Пути синтеза, обсуждаемые в литературе, включают окисление при горении, высокотемпературное спекание углеродсодержащих TiO<sub>2</sub> - предшественников, гидротермальный, и растворо-термальный методы. Используемые предшественники TiO<sub>2</sub>: титана изопропоксид, титана буюксид, титана тетрахлорид, титана карбид, титана сульфат, титана этоксид, и титан металлический. Источниками введения углерода служат тетрабутиламмония бромид, титана изопропоксид, титана буюксид, титана карбид, окись углерода, циклогексан, глюкоза, тиомочевина и мочевина. Многие из этих способов синтеза включают несколько этапов, реагенты нестабильны и являются дорогостоящими. Совсем недавно американские ученые предложили метод синтеза "одноступенчатый 'Зеленый' синтез" для производства C-легированных наночастиц, с использованием дешевого неорганического сульфата титана и глюкозы в качестве предшественников. Такие подходы будут иметь существенное значение для организации производства с коммерческой целью. Это может открыть новые пути производства и фотокаталитические свойства, не наблюдаемые ранее с помощью более традиционных методов. Механизмы усиления активности путем введения примеси углерода еще предстоит в полной мере понять. Мириады путей синтеза способствовали появлению противоречивых результатов исследований, описанных в литературе, что подняло оживленную дискуссию и споры. Хотя многими признается сужение запрещенной зоны, приводящее к красному сдвигу фотоактивных длин волн, в настоящее время существует множество различных теорий касательно роли атомов углерода, а также способа уменьшения запрещенной зоны и величины этого уменьшения как в теоретических, так и в экспериментальных работах. Эта неопределенность распространяется на все виды анионного легирования, при этом наиболее широко обсуждается на сегодняшний день легирование азотом. Однако в центре нашего внимания будут исследования, в которых применяется или

анализируется легирование углеродом. Недавний обзор, обобщающий легирование  $TiO_2$  в целом, но с сильным акцентом на обсуждение легирования углеродом также был представлен. В частности, положение примеси углерода в кристаллической решетке  $TiO_2$  толкуется авторами по-разному. С одной стороны, в некоторых случаях было установлено, что атомы углерода замещают анионы, тогда как в других - межузельные катионы. Первые связаны с положением окисления в связи Ti-C в карбидах, а последние - с положением +4 в связи C-O в карбонатах. В других случаях могут присутствовать оба состояния. Связь Ti-C как правило, обнаруживается после использования пиролиза, отжига порошков TiC и испарения ионно-электронным пучком, тогда как связь C-O (карбонатная) чаще наблюдается для золь-геля или высокотемпературных реакций  $TiO_2$  с предшественниками углерода. Величина сдвига поглощения, индуцированного добавлением углерода, варьирует от всего лишь 0,1 до таких больших величин как 1,05 эВ.

Экспериментально обнаружено наличие эффекта "запрещенной зоны двойной ширины", с двумя порогами поглощения при 440 и 535 нм. Предполагается, что они являются результатами переходов из двух последовательных высших C 2p-примесных состояний. Кроме того, в некоторых работах предполагается, что значительное сужение запрещенной зоны может иметь место в связи с наличием в образцах сложных углеродсодержащих соединений, образующихся в результате неполного сгорания при прокаливании, или индуцированных на поверхности при воздействии электронного пучка. Существует альтернативная гипотеза, где утверждается, что суть активации образцов  $TiO_2$  (анион-легированных или легированных другим способом) видимым светом состоит в наличии дефектов, связанных с кислородными вакансиями, которые приводят к появлению цветовых центров, что проявляется полосами поглощения в спектрах, а не в сужении ширины собственной запрещенной зоны  $TiO_2$ . Разнообразие эмпирических данных в связи с различными путями синтеза стимулировало шквал расчетов с

помощью теории функционала плотности (ТФП) в стремлении лучше понять механизм работы легированных материалов. В 2005 году предположили, что пониженное содержание кислорода способствует замене кислорода на С (С / О) и образованию кислородных вакансий, в то время как богатые кислородом условия способствуют проникновению углерода внутрь и/или замене титана углеродом (С / Ti). Введение примеси углерода приводит к небольшому изменению запрещенной зоны, но при этом индуцирует появление нескольких промежуточных состояний, что может быть причиной наблюдаемого в экспериментах красного смещения в спектрах поглощения. Предполагалось, что плотность и природа этих состояний будет зависеть от взаимодействия с оксидной матрицей, концентрации легирующей примеси и наличия кислородных вакансий, и что оба, замещающий и внутренний атомы С, вероятно, будут присутствовать в структуре. В литературе ученые предположили, что кислородные вакансии подавляют фотокаталитическую активность в связи с населенностью примесных состояний. Также имеется заинтересованность в методиках совместного легирования  $TiO_2$  углеродом и другими элементами, такими как N, S и Fe. Обнаружилось повышение фотокаталитической активности при деградации метиленового синего при использовании С-N –  $TiO_2$  по сравнению с С–  $TiO_2$ , N –  $TiO_2$  и нелегированного  $TiO_2$  (в 1.3, 1.5 и 3.5 раза больше деградировавшего МС, соответственно). Они приписывают повышение эффективности синергетическому эффекту в результате сужения запрещенной зоны, вызванному замещением кислорода азотом и влиянию поверхностных соединений углерода, действующих как фотосенсибилизатор.

## Заключение

Наночуглеродные  $\text{TiO}_2$  -системы широко исследуются в настоящее время, поскольку являются перспективными материалами для будущих высокоактивных фотокатализаторов. Помимо обеспечения значительной площади поверхности подложки и возможности иммобилизации на них частиц  $\text{TiO}_2$ , присутствие углеродистых материалов и наноструктур может увеличить фотокаталитическую активность на основании одного либо всех трех основных механизмов:

1. Минимизация рекомбинации пар электрон-дырка,
2. Регулировка ширины запрещенной зоны фотосенсибилизация,
3. Обеспечение высокого качества активных участков, обладающих хорошими адсорбционными свойствами.

В последние несколько лет были разработаны новейшие наночуглеродные  $\text{TiO}_2$ -комбинации, предложены возможности для проектирования новых фотокаталитических систем. Главная задача для дальнейшего развития синергетического эффекта заключается в дальнейшем изучении механизмов усовершенствования фотокатализа, параллельно с развитием возможностей управления синтезом и понимания его закономерностей.

## Библиографический список

1. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, доп. и пер. - М.: Химия, 1974. - 408 с.
2. Рощин В.М., Силибин М.В. Технология материалов макро-, опто - и наноэлектроники. Часть 2, 2010. - 68с.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. I изд. 3-е, испр. и доп. Изд-во "Химия", 1973 г. С 644, 648.
4. Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А. и др. Влияние фазовой и технологической предыстории на эволюцию системы. Журн. прикл. химии. - 1993. - Т.66, № 6. - С.1234-1241.
5. Ohtani B. Preparing articles on photocatalysis - beyond the illusions, misconceptions and speculation ChemLett 2008; 37 (3); 217 - 29.
6. Zhu J., Zäch M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production // Current Opinion in Colloid & Interface Science. - 2009. – V.14. – P. С 260–269.
7. Петрунин В.Ф. // 9-я Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем Ижевск, 2010 // Ядерная физика и инжиниринг, 2011, т.2, №3, с. 195.
8. Костин А.С. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом. М.: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. 2005. С. 17-26.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополи. / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой - СПб.: «Иван Федоров», 2003. - 240 с.