

УДК 544.022.343.7 + 544.032.6

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА К ВИДИМОМУ СВЕТУ. ДОПИРОВАНИЕ И СО-ДОПИРОВАНИЕ МЕТАЛЛАМИ И НЕМЕТАЛЛАМИ

¹Глазкова Н.И., ¹Никитин К.В., ²Катаева Г.В., ¹Рудакова А.В., ¹Рябчук В.К.

¹ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Санкт-Петербург, e-mail: brigg7@yandex.ru;

²ФГАУ ВПО «Дмитровградский инженерно-технологический институт»,
филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Дмитровград

В обзоре рассмотрены результаты, полученные в последнее десятилетие при изучении возможности сенсбилизации диоксида титана к видимой области спектра путем допирования и со-допирования примесями металлов и неметаллов с целью создания эффективных фотокатализаторов для разложения воды и очистки воды и воздуха от органических загрязнений. Рассмотрено допирование диоксида титана азотом и другими примесями, которое, согласно доминирующей гипотезе, приводит к появлению «примесных зон» и сужению энергетической щели диоксида титана. Вместе с тем представлена альтернативная точка зрения, согласно которой сенсбилизация диоксида титана к видимому свету связана с образованием компенсирующих примесью собственных дефектами. Рассмотрено со-допирование (введения более одной примеси) TiO_2 (N + F, B + N, Cr + Sb, Zn + S, Eu + N). Отмечены преимущества со-допирования (введения более одной примеси) в сравнении с допированием одной примесью. Рассмотрены предлагаемые пути со-допирования диоксида титана, в частности, т. н. компенсационное со-допирование, сочетающие сенсбилизацию TiO_2 к видимой области спектра с сохранением активности, т. е. с минимизацией рекомбинационных потерь фотоносителей, имеющих место при раздельном введении примесей.

Ключевые слова: гетерогенный фотокатализ, диоксид титана, сенсбилизация к видимому свету, допирование, со-допирование

SENSITIZATION OF TITANIA TO VISIBLE LIGHT. METAL AND NONMETAL DOPING AND CO-DOPING

¹Glazkova N.I., Nikitin K.V., ²Kataeva G.B., ¹Rudakova A.V., ¹Ryabchuk V.K.

¹Saint-Petersburg State University, Department of Physics, Saint-Petersburg, e-mail: brigg7@yandex.ru;

²Dimitrovgrad Institute of Engineering and Technology, Branch of National
Research Nuclear University (MEPHI), Dimitrovgrad

The results and analysis of studies of titania sensitization to visible light by metal and nonmetal doping and co-doping to obtain a visible light active photocatalyst for water decomposition and water and air purification are presented in the review. Particular attention is given to doping with nitrogen and other impurities which according the dominating point of view result in either formation of impurity electronic bands or to the band gap narrowing in titania. At the same time the alternative approach considering titania sensitization toward visible light as a consequence of intrinsic defect formation compensating dopant charge excess, is also considered. Results of titania co-doping (N + F, B + N, Cr + Sb, Zn + S, Eu + N) are reviewed. The advantages of co-doping compared to doping are underlined. The key problems of doping and co-doping, in particular, compensating co-doping of titania as well as the suggested approaches to creation of effective titania based visible light active (VLA) photocatalyst are discussed.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, sensitization to visible light, doping, co-doping

Исследование наночастиц, их ансамблей (порошков) и нанокмпозитов на основе ряда широкощелевых оксидов металлов приобрело в последние годы особую актуальность в связи с рядом интересных с научной и с практической точек зрения свойств таких объектов. Это, в частности, их специфическая фотоактивность, проявляющаяся как:

1) фотостимулированное образование и отжиг оптически активных дефектов (фотостойчивость и фоточувствительность, фотохромизм) оксидных материалов [11];

2) фотостимулированные молекулярные превращения на поверхности дисперсных твердых тел, лежащие в основе т.н. гетерогенного фотокатализа, перспективного для

преобразования энергии солнечного света в химическую и для очистки воды и воздуха от загрязнений и др. [7];

3) фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии [10]. Среди оксидов металлов в этом отношении выделяется оксид титана [2, 3, 8].

Сенсбилизация диоксида титана допированием и со-допированием

Сложные многостадийные процессы, которые приводят к большинству упомянутых выше поверхностных молекулярных превращений, таких как фотостимулированные (фотокаталитические) реакции, можно в большинстве случаев разделить на два этапа:

1) фотовозбуждение системы (твердого тела);

2) собственно молекулярные (химические) превращения на поверхности [20].

Под фотовозбуждением здесь подразумеваются фотофизические процессы в твердом теле, приводящие к химически активным состояниям на его поверхности. «Химически активные состояния на поверхности» с физической точки зрения представляют собой поверхностные дефекты с захваченными фотоносителями. По ряду причин наиболее активными являются твердые тела, в частности, оксиды металлов с достаточно большой шириной энергетической щели ($E_g > 3$ эВ). Вместе с тем, если иметь в виду использование для стимуляции фотопревращений на поверхности фотоактивных твердых тел солнечного света, то круг потенциальных твердых тел, пригодных для этих целей, значительно сужается. Даже для самого популярного сегодня фотокатализатора – диоксида титана ($E_g = 3,0$ и $3,2$ эВ для модификаций анатаз и рутил соответственно), обладающего рядом уникальных свойств (химическая устойчивость, нетоксичность, дешевизна), только около 4–5% энергии солнечного излучения у поверхности Земли поглощается этим оксидом в области наиболее эффективного собственного поглощения.

Таким образом, одной из основных проблем повышения эффективности фотоактивных материалов, таких как диоксид титана, является расширение спектральной области их чувствительности без ухудшения других параметров, определяющих их фотоактивность (рекомбинационные потери носителей, характеристические размеры частиц твердого тела, морфология поверхности и др.). Одним из основных путей расширения спектральной области чувствительности диоксида титана и других фотоактивных твердых тел в длинноволновую область спектра считается их допирование анионными или катионными примесями и т.н. со-допирование, т.е. введение двух и более примесей катионного, анионного или смешанного типа (см., например, [12]). На этом пути в последнее десятилетие, после публикации пионерской работы Асаши с сотр. [1] были достигнуты определенные успехи. Основные надежды связывались с допированием диоксида титана неметаллическими примесями (N, C, S, B, P и др.). Показано, что введение примесей различной природы, включая ионы металлов [15], действительно приводит к появлению стабильных полос поглощения, примыкающих к краю фундаментального поглощения TiO_2 и простирающихся вплоть до ИК-области поглощения (до 800–900 нм

для ряда примесей и в зависимости от способов их введения). При этом наблюдается появление фотоактивности допированных образцов в видимой области спектра с красной границей около 600–700 нм. Показано также, что, как правило, при со-допировании активность образцов выше, чем при введении соответствующих примесей по отдельности [5, 14].

Вместе с тем природа эффекта допирования и со-допирования остается неясной. В большинстве работ считается, что введение примесей приводит к «сужению» запрещенной зоны за счет появления состояний вблизи краев зоны проводимости или валентной зоны ([15] и ссылки в ней). В частности, появление поглощения в области 400–550 нм при анионном допировании диоксида титана азотом чаще всего объясняется образованием «подзоны» заполненных состояний азота (N 2p), расположенной над состояниями валентной зоны (O 2p) TiO_2 , что качественно согласуется с результатами квантово-химических расчетов. Вместе с тем можно привести ряд аргументов, которые противоречат этой распространенной интерпретации:

1) из анализа литературных данных, проведенного авторами работы [15], следует удивительное сходство спектров поглощения диоксида титана, допированных примесями различной химической природы: азотом, углеродом, серой, различными металлами;

2) как показано в работе [5], спектральные зависимости квантовых выходов фотостимулированной адсорбции O_2 и фотоокисления H_2 подобны для диоксида титана, допированного азотом и номинально чистого, т.е. содержащего только собственные дефекты и малое количество разнородных примесей;

Из этого следует, что наведенное допированием поглощение диоксида титана может быть обусловлено, главным образом собственными дефектами диоксида титана (анионные и катионные вакансии, ионы Ti^{3+} и др.), а роль допанта при этом может сводиться к увеличению их числа и к стабилизации собственных дефектов.

Аналогичные нерешенные проблемы и разногласия имеют место в понимании механизмов усиления фотоактивности диоксида титана при со-допировании, несмотря на рост числа публикаций по этой тематике, наблюдающийся в последние годы. Среди многочисленных популярных у исследователей пар и более сложных комбинаций со-допантов выделим, как примеры, следующие:

1) N + F (см., например, [16]). Авторы этой и большинства других аналогичных работ приходят к выводу о том, что появле-

ние полос поглощения в видимой области допированного диоксида титана обусловлено введением азота, а роль фтора сводится к стабилизации наиболее активной модификации TiO_2 анатаза;

2) $\text{B} + \text{N}$ [9, 17]. Авторы этих работ считают, что введение бора оказывает незначительное влияние на появление дополнительного поглощения, которое обусловлено введением азота, занимающего междоузельные позиции с образованием как занятых, так и незанятых состояний в запрещенной зоне. Внедрение бора в междоузельные позиции приводит к возникновению пяти координированных ионов Ti^{3+} на поверхности частиц диоксида титана. Это способствует образованию активной супероксидной формы кислорода в ходе окислительных реакций и, как следствие, приводит к усилению активности со-допированного диоксида титана в сравнении с номинально чистым или допированным только азотом или только бором диоксидом титана;

3) $\text{Cr} + \text{Sb}$. Авторы работы [21] полагают, что введение пары Cr-Sb приводит к желаемому эффекту благодаря наличию Sb замещающего ионы Ti^{4+} , что обуславливает появление «лишнего» электрона и способствует восстановлению Cr^{+4} до Cr^{3+} и, как следствие, к появлению поглощения в видимой области спектра. При этом не возникают дополнительные компенсирующие анионные вакансии, служащие, по мнению авторов, центрами рекомбинации фотоносителей;

4) $\text{Zr} + \text{S}$. В работе [13] показано, что введение этой пары допантов (в отличие от S -допированного диоксида титана) не приводит к существенному наведению полос поглощения, отмечается только появление «длинноволнового хвоста» поглощения. Вместе с тем показано уменьшение фотокаталитической активности в ряду: $\text{Zr-TiO}_2\text{-S} > \text{TiO}_2\text{-S} > \text{Zr-TiO}_2 > \text{TiO}_2$, которое связывается «фактором размера» частиц. В ходе синтеза образуются более мелкие частицы для со-допированных образцов;

5) $\text{Eu} + \text{N}$. Отметим, что допирование диоксида титана ионами редкоземельных металлов приводит к некоторому сдвигу поглощения с тенденцией усиления эффекта в ряду: $\text{Gd}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Pr}^{3+} (\text{Er}^{3+}) > \text{Ce}^{3+} > \text{Sm}^{3+}$ [22]. Для системы $(\text{Eu} + \text{N})\text{-TiO}_2$ наблюдается существенный сдвиг поглощения в длинноволновую область. При этом ионы Eu встраиваются в позиции ионов титана, а на поверхности частиц образуются комплексы Eu-O-Ti , с чем связывается наведенная фотоактивность в видимой области спектра [23].

7) $(\text{N}, \text{C}) + (\text{Nb}, \text{Ta})$. В теоретической работе [19] (см. также [18]) обосновыва-

ется эффективность применения т.н. «компенсационного со-допирования» для разложения воды с использованием диоксида титана. Показано, что введение неметаллической (N или C) примеси и ионов переходных металлов (Nb или Ta) может привести к достижению двух «полезных» целей: «сужению» запрещенной зоны и уменьшению рекомбинационных потерь собственных дефектов, которые образуются при раздельном допировании. При этом для исследованной системы предсказывается более существенный сдвиг потолка валентной зоны («вверх») при незначительном сдвиге дна зоны проводимости («вниз»), что не нарушает удачного расположения уровней C - и V -зон диоксида титана относительно редокс-потенциалов воды.

Заключение

В последние годы наметилась тенденция к целенаправленному решению проблем допирования и со-допирования диоксида титана. Это проявляется, в частности, в появлении таких подходов к решению проблемы сенсibilизации диоксида титана к видимому свету как компенсационное со-допирование. Можно ожидать, что наряду с полезным эффектом – сдвигом поглощения в длинноволновую область спектра при компенсационном со-допировании будет иметь место блокирование рекомбинации фотоносителей на собственных дефектах, компенсирующих примесь при раздельном допировании. Вместе с тем отметим, что уменьшение количества собственных дефектов на поверхности, вызванное компенсационным со-допированием, может также приводить и к нежелательному эффекту – уменьшению активности дисперсных твердых тел по отношению к молекулярным превращениям на поверхности. Именно поверхностные собственные дефекты, в частности, анионные и катионные вакансии (в состоянии с захваченным носителем) являются активными центрами фотоадсорбции и фотокатализа [4, 6].

Таким образом, для выяснения механизма со-допирования необходим комплексный подход, сочетающий теоретический анализ предполагаемых результатов допирования, синтез (или введение примесей в исходные образцы диоксида титана) с тщательным контролем физико-химических свойств синтезируемых материалов, а также – всестороннее экспериментальное исследование их фотоактивности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) – проект 13-03-00620 А.

Список литературы

1. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides // *Chemical Rev.* – 2001. – Vol. 293. – P. 269–271.
2. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications // *Chemical Rev.* – 2007. – Vol. 107. – № 7. – P. 2891–2959.
3. Diebold U. Surface science of titanium dioxide // *Surf. Sci. Reports.* – 2003. – Vol. 48. – P. 53–229.
4. Emeline A.V., Kataeva G.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Photostimulated generation of defects and surface reactions on a series of wide band-gap metal-oxide solids // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – Vol. 103. – P. 9190–1198.
5. Emeline A.V., Kuzmin G.N., Serpone N. Quantum yields and their wavelength-dependence in the photoreduction of O₂ and photooxidation of H₂ on a Visible-Light-Active N-doped TiO₂ System // *Chem. Phys. Letters.* – 2008. – Vol. 454. – P. 279–283.
6. Emeline A.V., Sheremetyeva N.V., Khomchenko N.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Photoinduced formation of defects and nitrogen-stabilization of color centers in N-doped titanium dioxide // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – P. 11456–11462.
7. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2007. – Vol. 32. – P. 2664–2672.
8. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena // *Surf. Sci. Reports.* – 2008. – Vol. 63. – P. 515–582.
9. Gombac V., De Rogatis L., Gasparotto A. et al. TiO₂ nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications // *J. Chem. Physics.* – 2007. – Vol. 339, no. 1–3. – P. 111–123.
10. Grätzel M., Dye-sensitized solar cells. A review // *J. Photochem. Photobiol. C.* – 2003. – Vol. 4. – P. 145–153.
11. He T., Yao J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates // *Progress in Materials Science.* – 2006. – Vol. 51. – P. 810–879.
12. Henderson M. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis // *Surf. Sci. Reports.* – 2011. – Vol. 66. – P. 185–297.
13. Kim S. W., Khan R., Kim T.-J., Kim W.-J. Synthesis, characterization, and application of Zr,S co-doped TiO₂ as visible-light active photocatalyst // *Bulletin of the Korean Chemical Society.* – 2008. – Vol. 29, no. 6. – P. 1217–1223.
14. Kumar S., Devi L. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 115. – P. 13211–13241.
15. Kuznetsov V., Serpone N. Visible light absorption by various titanium dioxide specimens // *Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, No 50. – P. 25203–25209.
16. Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N. Visible-light driven N-F-codoped TiO₂ photocatalysts. I. Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization // *Chemistry of Materials.* – 2005. – Vol. 17, no. 10. – P. 2588–2595.
17. Li Y., Ma G., Peng S., Lu G., Li S. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 254, no. 21. – P. 6831–6836.
18. Long R., English N. J. Electronic properties of anatase-TiO₂ codoped by cation-pairs from hybrid density functional theory calculations // *Chem. Phys. Letters.* – 2011. – Vol. 513. – P. 218–223.
19. Ma X., Wu Y., Lu Y., Xu Jing, Wang Y., Zhao Y. Effect of compensated codoping on the photoelectrochemical properties of anatase TiO₂ photocatalyst // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – P. 16963–16969.
20. Ryabchuk V. Photophysical processes related to photoadsorption and photocatalysis on wide band gap solids: A review // *Int. J. of Photoenergy.* – 2004. – Vol. 6. – P. 95–113.
21. Valentin C. D., Pacchioni G., Onishi H., Kudo A. Cr/Sb co-doped TiO₂ from first principles calculations // *Chem. Phys. Letters.* – 2009. – Vol. 469, no. 1–3. – P. 166–171.
22. Xu A.-W., Gao Y., Liu H.-Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth doped TiO₂ nanoparticles // *J. of Catalysis.* – 2002. – Vol. 207, no. 2. – P. 151–157.
23. Xu J., Ao Y., Fu D., Yuan C. A simple route for the preparation of Eu, N-codoped TiO₂ nanoparticles with enhanced visible light-induced photocatalytic activity // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2008. – Vol. 328, no. 2. – P. 447–451.

References

1. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., Science, 2001. Vol. 293, pp. 269–271.
2. Chen X., Mao S.S., Chem. Rev., 2007, Vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959.
3. Diebold U., Surf. Sci. Reports, 2003, Vol. 48, pp. 53–229.
4. Emeline A.V., Kataeva G.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. J. Phys. Chem. B, 1999. Vol. 103, pp. 9190–1198.
5. Emeline A.V., Kuzmin G.N., Serpone N., Chem. Phys. Letters, 2008. Vol. 454, pp. 279–283.
6. Emeline A.V., Sheremetyeva N.V., Khomchenko N.V., Ryabchuk V.K., Serpone N., J. Phys. Chem. C, 2007. Vol. 111, pp. 11456–11462.
7. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., Int. J. of Hydrogen Energy, 2007. Vol. 32, pp. 2664–2672.
8. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A., Surf. Sci. Reports, 2008. Vol. 63, pp. 515–582.
9. Gombac V., De Rogatis L., Gasparotto A. et al., J. Chem. Physics, 2007. Vol. 339, no. 1–3, pp. 111–123.
10. Grätzel M., J. Photochem. Photobiol. C, 2003. Vol. 4, pp. 145–153.
11. He T., Yao J., Progress in Materials Science, 2006. Vol. 51, pp. 810–879.
12. Henderson M., Surf. Sci. Reports, 2011. Vol. 66, pp. 185–297.
13. Kim S. W., Khan R., Kim T.-J., Kim W.-J., Bulletin of the Korean Chemical Society, 2008. Vol. 29, no. 6, pp. 1217–1223.
14. Kumar S., Devi L., J. Phys. Chem. A, 2011. Vol. 115, pp. 13211–13241.
15. Kuznetsov V., Serpone N., J. Phys. Chem. B, 2006. V. 110, no. 50, pp. 25203–25209.
16. Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N., Chemistry of Materials, 2005. Vol. 17, no. 10, pp. 2588–2595.
17. Li Y., Ma G., Peng S., Lu G., Li S., Appl. Surf. Sci., 2008. Vol. 254, no. 21, pp. 6831–6836.
18. Long R., English N. J., Chem. Phys. Letters, 2011. Vol. 513, pp. 218–223.
19. Ma X., Wu Y., Lu Y., Xu Jing, Wang Y., Zhao Y., J. Phys. Chem. C, 2011. Vol. 115, pp. 16963–16969.
20. Ryabchuk V., Int. J. of Photoenergy, 2004. Vol. 6, pp. 95–113.
21. Valentin C. D., Pacchioni G., Onishi H., Kudo A., Chem. Phys. Letters, 2009. Vol. 469, no. 1–3, pp. 166–171.
22. Xu A.-W., Gao Y., Liu H.-Q., J. of Catalysis, 2002. Vol. 207, no. 2, pp. 151–157.
23. Xu J., Ao Y., Fu D., Yuan C., Journal of Colloid and Interface Science, 2008. Vol. 328, no. 2, pp. 447–451.

Рецензенты:

Коротков В.И., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой общей физики 2, физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург;
Вениаминов А.В., д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет «ИТМО», г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 17.10.2013.