

## ДЕФЕКТНЫЕ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА КАК КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ

О.В. Смирнова, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев, Украина, e-mail: [osmirnova@isc.gov.ua](mailto:osmirnova@isc.gov.ua)*

*В работе проанализированы пространственное строение и электронная структура дефектных и примесных центров полиморфных модификаций диоксида титана и их проявление в адсорбционных, каталитических и фотокаталитических процессах. Рассмотрена роль различных форм адсорбированного кислорода в окислительно-восстановительных реакциях с участием поверхности  $TiO_2$ . Известные из литературы результаты экспериментальных исследований сопоставлены со свойствами молекулярных и периодических моделей объемной фазы и поверхности диоксида титана, полученными методами квантовой химии.*

### Введение

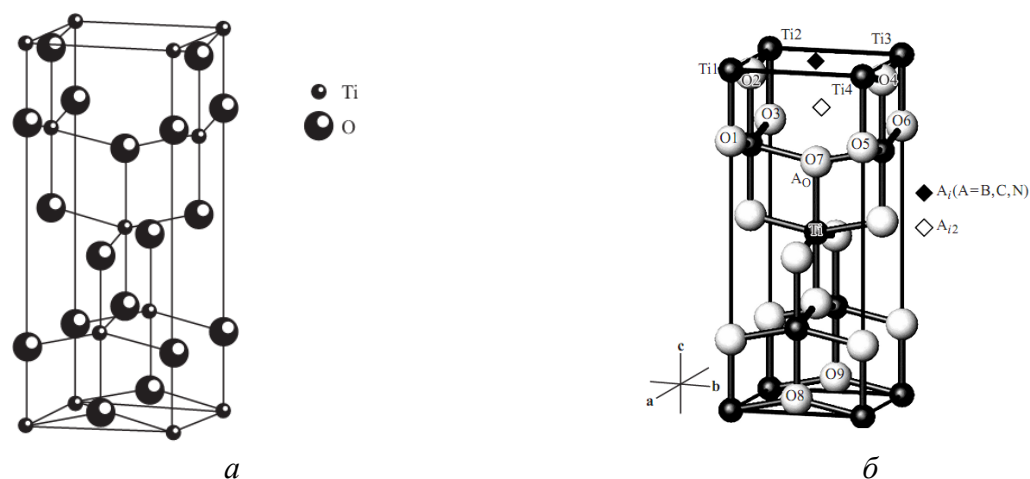
Интерес к теоретическому изучению взаимодействия молекулы кислорода, которая в газовой фазе находится в основном электронном состоянии в виде триплетного дирадикала, с твердофазной поверхностью значительно вырос. Результаты таких исследований имеют фундаментальное значение как для адсорбции и катализа, так и для общей теории коррозии металлов, позволяют если не устранить ее полностью, то по крайней мере замедлить соответствующие реакции. Обладая высоким коэффициентом отражения,  $TiO_2$  широко используется для защиты космических аппаратов от солнечного излучения. В этом случае определяющим есть стойкость покрытия по отношению к образованию центров окраски, которыми в диоксиде титана являются в основном кислородные вакансии [1].

Важное значение имеют исследования взаимодействия молекулы  $O_2$  с диоксидом титана, ширина запрещенной зоны которого позволяет использовать только относительно малый диапазон ультрафиолетового излучения Солнца. Образование на поверхности  $TiO_2$  нестехиометрических участков как в результате формирования примесных центров, удаления атомов кислорода, так и при адсорбции атомного и молекулярного кислорода, позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны  $TiO_2$  до смещения спектра поглощения в видимый диапазон электромагнитного излучения (ЭМИ).

Явление триплет-синглетного перехода на поверхности  $TiO_2$  находит практическое применение при создании электроразрядного кислород-иодного лазера. При этом необходимо, чтобы концентрация возбужденного (синглетного) кислорода после разряда составляла ~30 % по отношению к невозбужденному триплетному кислороду. Одна из наиболее важных проблем состоит в образовании в разряде большого количества атомарного кислорода, который является причиной гибели синглетного молекулярного кислорода. Поэтому необходим поиск возможностей как минимизации вероятности образования атомарного кислорода, так и удаления его за счет химических реакций в объеме или на поверхности газового канала кислород-иодного лазера.

Диоксид титана принадлежит к классу оксидов переходных металлов, в природе встречается со структурами анатаза (тетрагональная), брукита (ромбическая), рутила (тетрагональная), реже с моноклинной структурой. Все структуры диоксида титана состоят из цепей октаэдров  $TiO_6$ , где каждый ион четырехвалентного титана окружен шестью атомами кислорода, и различаются сингонией и параметрами элементарной ячейки (рис. 1 а).

Моделирование свойств примесных центров диоксида титана осуществлялось в работе [2] при двукратной трансляции примитивной ячейки анатаза  $Ti_2O_4$  вдоль каждого кристаллографического направления, т.е. с использованием орторомбической ячейки  $Ti_{16}O_{32}$ . Возможные положения примесных атомов при замещении одного атома кислорода посторонними атомами, или при внедрении одного атома в междоузлия, а также кислородные вакансии представлены на рис. 1 б. Появление в структуре анатаза кислородной вакансии моделировалось путем удаления одного атома кислорода. При выбранной таким образом суперячейке это соответствует концентрации примесных элементов или вакансий, равной 3.125 ат. % [2].



**Рис. 1.** Схема расположения атомов в тетрагональной элементарной ячейке  $TiO_2$  для структур анатаза: (а) – идеальной [1] и (б) – дефектной с указанными позициями замещения атома кислорода или кислородной вакансии,  $A_0$  и стартовые местоположения примесных атомов  $A_i$  и  $A_{i2}$ ,  $A = B, C, N$  [2].

В табл. 1 приведены основные параметры решеток кристаллических модификаций диоксида титана – рутила и анатаза [3].

**Таблица 1.** Параметры кристаллической решетки  $TiO_2$

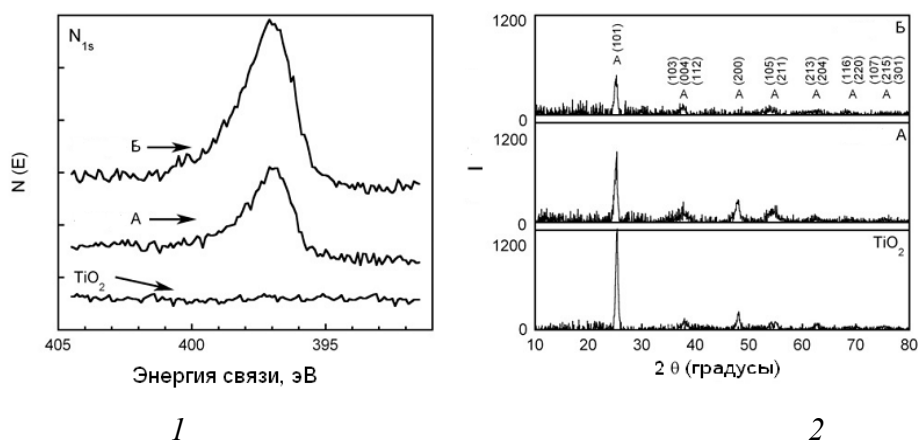
Характеристика	Рутил	Анализ
Кристаллографическая структура	Тетрагональная	Тетрагональная
Параметры элементарной ячейки, нм	$a = 0,45936$ $c = 0,29587$	$a = 0,3784$ $c = 0,9515$
Количество формульных единиц в ячейке	2	2
Пространственная группа	$P4/mnm$	$L4/amd$
Плотность, $г/см^3$	4,13	3,79
Длина связи $Ti-O$ , нм	0,1949(4) 0,1980(2)	0,1937(4) 0,1965(2)
Угол $O-Ti-O$ , град.	$81,2^\circ$ $90,0^\circ$	$77,7^\circ$ $92,6^\circ$

В анатазе расстояние между атомами титана больше, а длина связи  $Ti-O$  меньше, чем в рутиле. Каждый октаэдр рутила контактирует с десятью соседними октаэдрами, а в анатазе – с восемью. При термической обработке в температурном диапазоне от 400 до 1000 °С анатаз неоднократно переходит в рутил [3].

Различия в кристаллических решетках диоксида титана вызывают различия в плотности, массе и в электронной зонной структуре диоксида титана. Ширина запрещенной зоны для структуры анатаза составляет 3,2 эВ, а для рутила – 3.0 эВ [4].

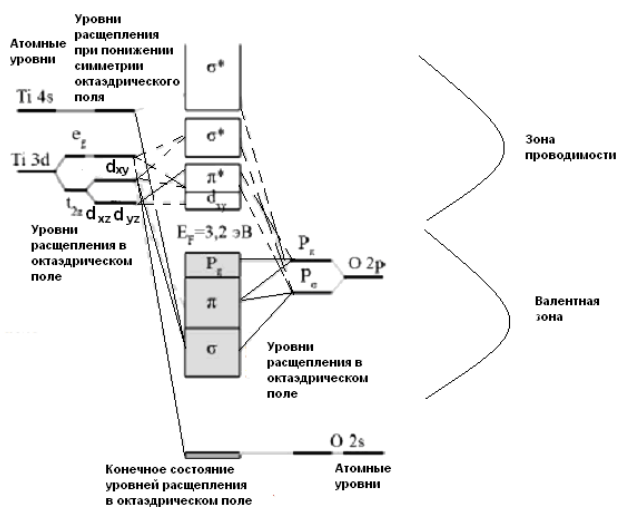
Одним из наиболее распространенных способов экспериментального определения наличия и природы примесных центров являются рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и дифракция рентгеновских лучей [5].

На рис. 2 представлены РФЭС высокого разрешения сигнала  $N_{1s}$  и рентгенограммы чистого  $TiO_2$  и тонких  $TiO_{2-x}N_x$  пленок, слабо ( $x=0.1$ ) и сильно ( $x=0.6$ ) легированных азотом с помощью ионно-лучевого осаждения. По данным работы [5], с увеличением степени легирования ширина запрещенной зоны уменьшается с 3.20 до 2.2 эВ.



**Рис. 2.** (1) Спектры РФЭС высокого разрешения сигнала  $N_{1s}$  и (2) рентгенограммы  $TiO_2$  и тонких  $TiON$  пленок, легированных азотом с помощью ионно-лучевого осаждения: слабое (А) и сильное (Б).

На рис. 3 приведена молекулярно-орбитальная диаграмма расщепления уровней иона титана в октаэдрическом поле лигандов атомов кислорода (левая часть рисунка) с последующее формирование зонной структуры диоксида титана при уменьшении расстояний между октаэдрами  $TiO_6$  до равновесного [6].

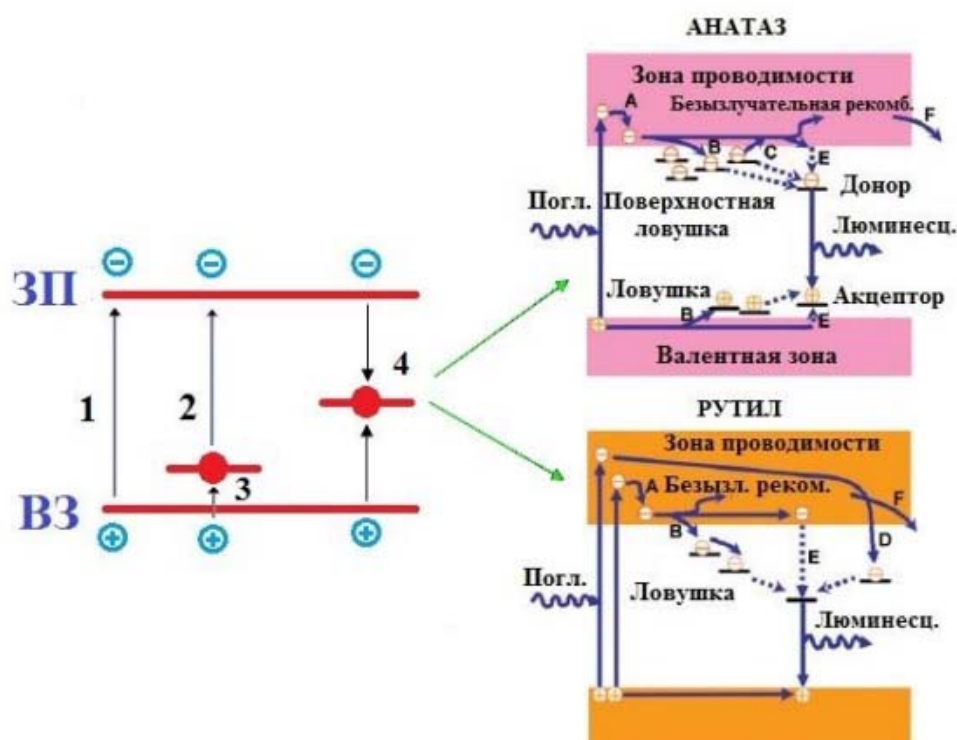


**Рис. 3.** Формирование зонной структуры диоксида титана [6].

Валентная зона (ВЗ) диоксида титана в основном образуется 2р-электронами кислорода, а зоны проводимости – 3d-орбиталями иона титана [7]. Удельная проводимость диоксида титана сильно зависит от присутствия частично восстановленного титана  $Ti^{3+}$ . Его уровень расположен ниже зоны проводимости на 0,2 - 0,8 эВ [8]. Для чистого рутила и анатаза удельное сопротивление составляет 104 - 107 Ом•м. При наличии  $Ti^{3+}$  их сопротивление уменьшается до 102 Ом•м [9].

#### Фотокаталитические свойства диоксида титана

В  $TiO_2$  существует также примесное поглощение ЭМИ, когда его энергия расходуется на ионизацию атомов примеси в полупроводнике [10]. В одной из зон появляется свободный носитель, а атом примеси приобретает заряд противоположенного знака, превращаясь в ион. Далее, в результате теплового перехода электрона из валентной зоны на этот ион происходит образование свободного носителя в валентной зоне и регенерация примесного атома (рис. 3, переход 2). Важным является то, что при примесном поглощении ЭМИ энергия фотовозбуждения меньше ширины запрещенной зоны диоксида титана и примесное поглощение наблюдается при меньших энергиях квантов света, когда собственное поглощение еще не происходит. При облучении ЭМИ с энергией квантов больше энергии электронного возбуждения диоксида титана, его электронная система переходит в неравновесное состояние. Энергия возбуждения межзонных переходов равна или больше ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Поглощая квант ЭМИ, электрон валентной зоны переходит в зону проводимости, а в валентной зоне остается дырка (рис. 3, переход 1). Неравновесные носители при таком процессе генерируются парами, так что изменение концентрации электронов  $\Delta n$  равно изменению концентрации дырок  $\Delta p$  ( $\Delta n = \Delta p$ ).



**Рис. 4.** Индуцированные ЭМИ электронные переходы (1–3) и схема рекомбинации через уровни запрещенной зоны в  $TiO_2$  [10]: 1 – собственное поглощение; 2 – примесное поглощение; 3 – заполнение уровня акцептора электроном валентной зоны; 4 – рекомбинация.

В стационарных условиях в освещаемом полупроводнике процесс создания избыточных носителей заряда под действием ЭМИ компенсируется их рекомбинацией (рис. 3, переход 4), т.е. устанавливается динамическое равновесие концентрации электронов и дырок. Рекомбинация может протекать по нескольким каналам, из которых наиболее важный канал с участием локальных уровней в запрещенной зоне. Центрами рекомбинации могут быть атомы некоторых примесей, структурные дефекты и др. Наиболее часто дефекты образуются на межкристаллических границах и на поверхности полупроводника. Дефекты в кристаллической структуре приводят к ловушечным состояниям, расположенным в запрещенной зоне, которые могут либо способствовать, либо препятствовать транспорту электронов. Ловушки, которые находятся вблизи зоны проводимости оксида титана, могут благоприятствовать увеличению плотности состояний, таким образом увеличивая проводимость. Более глубокие ловушки, захватывая электроны, могут увеличить вероятность рекомбинационных процессов и препятствовать транспорту электронов.

В работе [11], посвященной влиянию размеров коллоидных частиц  $\text{TiO}_2$  на фотокаталитическую активность, рассматривались синтезированные наночастицы диоксида титана с различным диаметром (от 10 до 500 нм) анатазной и рутильной модификаций.

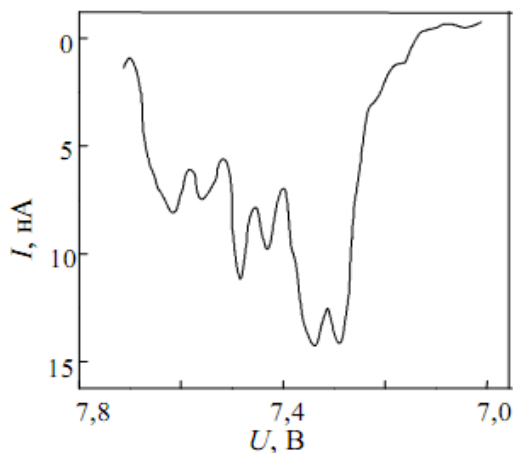
Было установлено, что фотокаталитическая активность наночастицы с уменьшением их диаметра увеличивается как для анатазной, так и для рутильной модификаций. Однако было показано, что реакционная способность анатаза выше, чем для рутила. При измерении спектров поглощения частиц диоксида титана было установлено, что с увеличением диаметра наночастиц максимум спектра поглощения сдвигается с ультрафиолетовой в длинноволновую область электромагнитной шкалы ( $\lambda_{\text{max}} = 371$  нм при  $d_{\text{част.}} = 10$  нм, и  $\lambda_{\text{max}} = 390$  нм при  $d_{\text{част.}} \geq 500$  нм). От модификации диоксида титана зависит ширина запрещенной зоны и фотолюминисценция частиц. Так, для анатаза с частицами меньшего размера ширина запрещенной зоны равна 3,18 эВ, а для частиц с большим диаметром на 0,156 эВ меньше, что составляет ~3,0 эВ. Для частиц рутильной модификации с аналогичными размерами частиц ширина запрещенной зоны изменяется в 2 раза меньше. При фотовозбуждении образцов анатаза ЭМИ длиной волны 300 нм, максимум спектра фотолюминисценции в зависимости от размеров частиц сдвигался от 408 до 420 нм для частиц 10 и 500 нм соответственно. Аналогично меняется величина удельной площади поверхности наночастиц диоксида титана для анатаза ( $d_{\text{част.}} = 38$  нм,  $S_{\text{уд.}} = 1026$  м<sup>2</sup>/г,  $d_{\text{част.}} = 530$  нм,  $S_{\text{уд.}} = 26$  м<sup>2</sup>/г) и для рутила ( $d_{\text{част.}} = 55$  нм,  $S_{\text{уд.}} = 533$  м<sup>2</sup>/г,  $d_{\text{част.}} = 400$  нм,  $S_{\text{удельное}} = 26$  м<sup>2</sup>/г) [11]. Полученные данные указывают на то, что наночастицы анатазной модификации обладают более высокой фотокаталитической активностью, чем частицы рутильной структуры.

### ***Парамагнитные центры поверхности диоксида титана***

Одна из задач химии поверхности связана с выяснением роли различных механизмов фундаментальных гетерогенных процессов и поисками приёмов управления химическими реакциями на уровне единичных событий. Чтобы решить эти задачи, нужно установить строение поверхностей потенциальной энергии атомных частиц и изучить процессы активации и релаксации их колебательных, спиновых и электронных степеней свободы. Поверхности оксидов и металлов, покрытых тонкими оксидными плёнками, всегда содержат небольшое количество парамагнитных центров (<1 % [12]).

Один из наиболее хорошо изученных парамагнитных центров таких систем – молекулярный ион-радикал кислорода. Спин-колебательное взаимодействие поверхностного иона  $\text{O}_2^-$  впервые установлено в работе [13], результаты которой приведены на рис. 5. Частота колебаний адсорбированного молекулярного иона кислорода

по данным измерений ИК-спектров точно совпадает с расстояниями между резонансными линиями на спектре, приведенном на этом рисунке :  $\hbar\omega(\text{O}_2^-) = 1180 \text{ см}^{-1} = 0,15 \text{ эВ}$ .



**Рис. 5.** Двойная колебательная серия парамагнитного ион-радикала  $\text{O}_2^-$ , адсорбированного на окисленном титане (эффект обменного расщепления).

Особый интерес представляет случай молекулярного физически адсорбированного кислорода, основное состояние которого – триплет  $X^3\Sigma_g^-$ , а возбужденное состояние – синглет  $a^1\Delta_g$ , отстоящий от основного состояния на 0,96 эВ. Реакционная способность и релаксация синглетного кислорода на различных поверхностях систематически исследовалась ранее комплексом экспериментальных методов, описанным в монографии [14].

#### ***Молекулярный кислород в газовой фазе и в адсорбированном на поверхности $\text{TiO}_2$ состоянии***

Фотохимия в ультрафиолетовой области молекулярного кислорода  $\text{O}_2$  представляет интерес для химической физики, фотобиохимии и многих других научных областей [14]. Молекулярный кислород очень слабо поглощает излучение во всем спектральном диапазоне от инфракрасной области до ультрафиолета, однако наличие и влияние молекулярного окружения делают возможным существование молекул синглетного кислорода  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ , образование которых запрещено при фотовозбуждении молекул  $\text{O}_2$  в газовой фазе. Молекулы  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ , благодаря своей высокой реакционной способности, играют ключевую роль в природных фотобиологических и фотохимических процессах, поэтому детальное изучение механизмов образования синглетного кислорода представляет собой актуальную научно-исследовательскую задачу, имеющий не только фундаментальный, но и прикладной интерес, так как этот процесс является новым способом генерации молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ . Данный процесс обеспечивает новый механизм фотоокисления различных молекул в конденсированной среде, а также может быть использован для УФ-очистке воздуха, в фотокатализе, фотобиологии и медицине.

Также чрезвычайно важный вопрос об экологической чистоте энергетических технологий, что обуславливает повышенное внимание к возобновляемым источникам энергии, в частности, солнечной энергии.

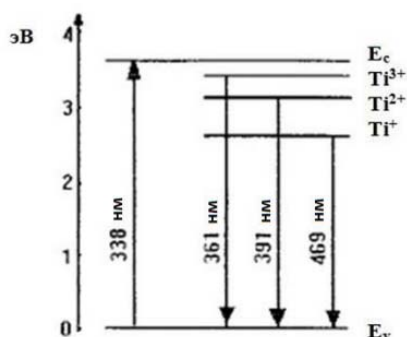
Так, наиболее популярные кремниевые солнечные ячейки обладают высоким КПД, но имеют ряд недостатков, связанные с их производством, и характеризуются относительной высокой стоимостью. Поэтому ведутся работы по созданию новых материалов, использование которых позволит улучшить КПД некремниевых солнечных ячеек, сенсibilизированных красителем. Батареи такого типа состоят из двух электродов, электролита и органического красителя в качестве фотосенсибилизатора. Один из

электродов состоит из нанопористого насыщенного красителем полупроводника ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  и др.), нанесенного на прозрачную электропроводящую подложку [15].

Теоретическое исследование процессов взаимодействия молекулярного кислорода с поверхностью  $\text{TiO}_2$  связано с соответствующими осложнениями обусловленными синглетным состоянием как самой поверхности, так и адсорбционного комплекса на ней. Возникает необходимость в расширении общепринятой кластерной модели (КМ) адсорбции, предусматривающий теоретический расчет сечения лишь одной поверхности потенциальной энергии (ППЭ), которая, как правило, соответствует синглетному основному электронному состоянию. В случае, когда в качестве молекулы, которая адсорбируется, выступает молекула  $\text{O}_2$  в триплетном состоянии, возникает необходимость расчета сечения еще одной ППЭ, характеризующий триплетное состояние кластера, который состоит из молекулы  $\text{O}_2$  и участка поверхности  $\text{TiO}_2$  и прилегающей к ней части объемной фазы кристалла. Наличие и некотором расстоянии от реальной поверхности точки пересечения упомянутых сечений дает возможность определить вероятность абсорбции молекулы  $\text{O}_2$  как на идеальной поверхности  $\text{TiO}_2$ , так и на поверхности, содержащий кислородную вакансию.

Связь  $\text{Ti}-\text{O}$  можно определить как ковалентную полярную, следовательно, валентная зона  $\text{TiO}_2$  образована внешними р-электронами кислорода, а волновая функция электронов проводимости локализована на ионах  $\text{O}_2^-$  [16]. Дно зоны проводимости преимущественно образовано орбиталями возбужденных ионов титана. Таким образом, в зонной структуре оксида титана наблюдается две изолированных зоны энергий, что позволяет рассчитывать отдельно энергетическую структуру валентной зоны и зоны проводимости. Авторами работы [17] было установлено, что значения энергий межзонных переходов не зависят от размеров частиц. Отсутствие эффекта изменения оптической ширины запрещенной зоны при уменьшении размера частиц свойственно ряду полупроводников. В случае анатаза были исследованы оптические свойства наночастиц с диаметрами 1; 2; 2,5 и 3 нм. Из этих данных была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны, которая составила 3,2 эВ, для частиц с наименьшим диаметром имел место сдвиг всего лишь на 0,17 эВ. Атом титана в  $\text{TiO}_2$  может существовать в форме ионов с различной степенью окисления:  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{Ti}^+$  [18]. Появление этих заряженных центров обусловлено тем, что  $\text{TiO}_2$  нестехиометричен по кислороду и в структуре кристалла, как правило, всегда присутствуют вакансии кислорода. Одна кислородная вакансия приводит к образованию двух заряженных центров  $\text{Ti}^{3+}$  на поверхности  $\text{TiO}_2$ .

На рис. 6 представлена энергетическая диаграмма, иллюстрирующая расположение энергетических уровней заряженных центров относительно дна зоны проводимости.



**Рис. 6.** Диаграмма расположения энергетических уровней заряженных центров относительно дна зоны проводимости ( $E_v$  – потолок валентной зоны,  $E_c$  – дно зоны проводимости [18].

Указанные поверхностные состояния (заряженные центры  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{Ti}^+$ ) можно рассматривать как некоторые примеси, которыми легирован полупроводник, и они могут оказывать существенное влияние на фотокаталитические свойства данного материала. Основные типы спиновых центров  $\text{Ti}^{3+}$  представлены в табл. 2.

На поверхности  $\text{TiO}_2$  также могут присутствовать  $\text{O}_2^-$  радикалы. В зависимости от метода формирования и при определенных условиях (состав атмосферы, в которой находятся нанокристаллы  $\text{TiO}_2$ , наличие освещения) на поверхности диоксида титана могут присутствовать и другие кислородные радикалы, например  $\text{O}_3^-$  и  $\text{O}^-$ .

**Таблица 2.** Типы заряженных центров  $\text{Ti}^{3+}$  и их g-факторы (НК – нанокристаллы, А – анатаз, R – рутил, \*\* высокая концентрация) [18]

Радикалы*	$g^\pm$	$g^\parallel$
$(\text{Ti}^{3+})_{\text{поверх}}$ , А	1,95	1,885
$(\text{Ti}^{3+})_{\text{поверх}}$ , НК, при pH 2,2; $\text{CH}_3\text{OH}$	1,930	1,885
$(\text{Ti}^{3+})_{\text{поверх}}$ , НК, при pH 10,6; PVA	1,945	1,880
$(\text{Ti}^{3+})_{\text{объем}}$ , НК	1,988	1,957
Захваченные электроны, НК, А	1,990	1,960
$(\text{Ti}^{3+})_{\text{поверх}}$ , НК, А, Hombicat UV 100	1,990	1,957
$(\text{Ti}^{3+})_{\text{объем}}$ , НК, А, Hombicat UV 100	1,992	1,961
$(\text{Ti}^{3+})_{\text{объем}}$ , НК, А	1,987; 1,988	-
$(\text{Ti}^{3+})_{\text{поверх}}$ , НК, А**	1,928	-
$(\text{Ti}^{3+})_{\text{поверх}}$ , НК, А**	1,924	-
$(\text{Ti}^{3+})_{\text{объем}}$ , НК, А	1,988	1,961; 1,958

### **Моделирование электронной структуры и спектров кристаллов и наночастиц диоксида титана**

Расчет структурных параметров нейтральных  $\text{Ti}_m\text{O}_n$  кластеров и реакций молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_3$  с  $\text{Ti}_2\text{O}_{4,5}$  кластерами выполнялся с использованием теории функционала плотности, гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [20 – 22] и базисного набора трехэкспонентных валентных орбиталей, дополненных поляризационными функциями (TZVP). Этот выбор метода B3LYP/TZVP с умеренной вычислительной стоимостью, протестированный для обеспечения приемлемых результатов [23], и он дает хорошие результаты для воспроизведения спектров инфракрасной мультифотонной диссоциации кластеров оксида титана [24].

В [25] энергии связи между нейтральным кластером  $\text{Ti}_2\text{O}_5$  и молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  рассчитывают при различных расстояниях между ними, что позволяет получить структуры с наименьшей энергией. Расчеты DFT и TDDFT выполнялись для исследования свойств ППЭ (поверхности потенциальной энергии) основного и первого возбужденного состояний реакции  $\text{Ti}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Расчеты включали оптимизацию геометрии переходных состояний реагентов, промежуточных соединений и продуктов реакции. Геометрия в точках на конических пересечениях поверхностей потенциальной энергии оптимизировалась с усреднением по состояниям  $S_0$  и  $S_1$  с использованием полного конфигурационного взаимодействия в активном пространстве в рамках самосогласованного поля (CASSCF) 6-31G(d) [25]. При пересечении ППЭ основного синглетного и триплетного состояний резко повышается вероятность интеркомбинационной конверсии, что позволяет избежать необходимости преодоления высокого активационного барьера при учете только ППЭ синглетного состояния [26].

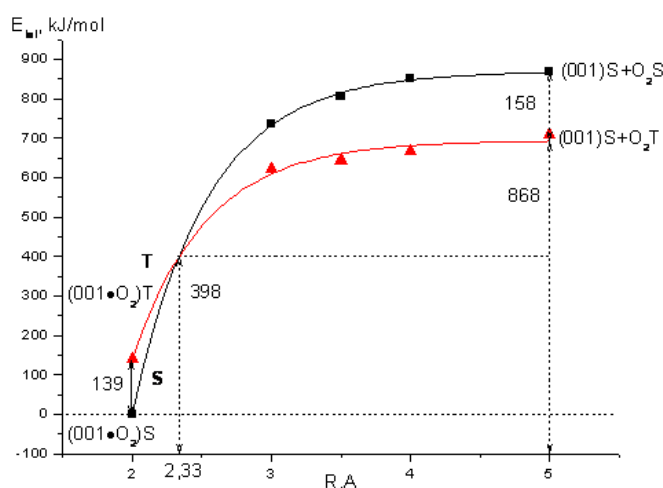
В работе [27] рассматривалась суперъячейка  $2 \times 2 \times 1$ , содержащая 16 атомов Ti и 32 атома O. Для сравнения некоторые вычисления проводились на вдвое увеличенной ячейке  $2 \times 2 \times 2$ . Такого размера ячейки и кластеры обычно применяются для исследования примесей и дефектов в диоксиде титана [28], где с использованием



кластеров  $Ti_{16}O_{32}$  и  $Ti_{32}O_{64}$  изучалось поведение кислородных вакансий и атомов фтора и хлора в рутиле и анатазе.

Поскольку введение примесей и образование вакансий в  $TiO_2$  часто сопровождаются спиновой поляризацией, для вычисления полной энергии и электронной структуры, применяли пакет программ FN96spin, являющийся модификацией пакета FN96md [29], ранее успешно использованного для многих систем, в том числе и для оксидов переходных металлов [30–34].

В работе [35] были рассчитаны ППЭ молекулы  $O_2$  адсорбированного на кластере состава  $Ti_{14}H_{22}O_{40}$ . В результате расчетов было установлено, что образование кислородных вакансий на грани (001) анатаза приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны  $TiO_2$ . Адсорбция молекулярного кислорода на бездефектной грани диоксида титана не происходит. Адсорбции кислорода на кислородной вакансии грани (001) анатаза предшествует триплет-синглетный переход в системе «кластер 001+  $O_2$ » (рис. 7).



**Рис. 7.** Сечение ППЭ системы  $Ti_{14}H_{22}O_{38} - O_2$  в основном (T – триплет) и возбужденном (S – синглет) состояниях.

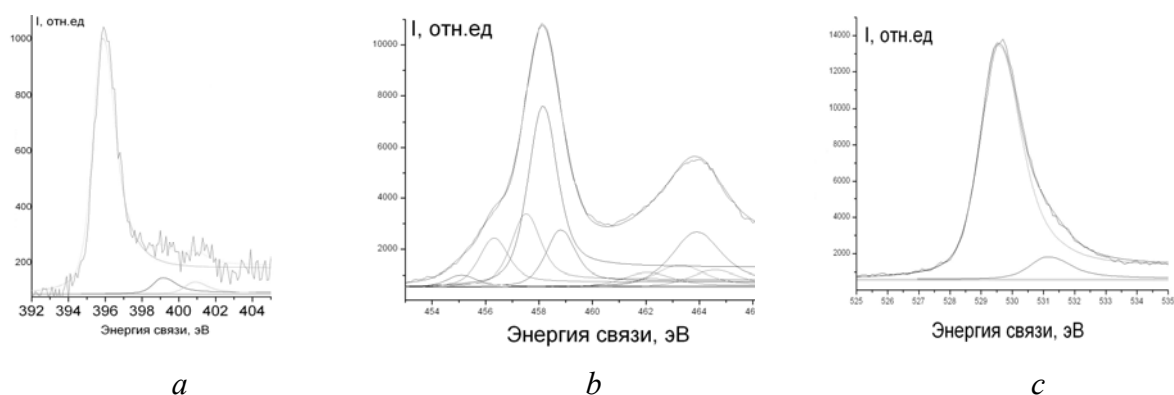
В работе [36] изучалось влияние размеров кластера на соответствие расчетных и экспериментальных результатов. Рассмотрено оптимальное положение допированного атома азота на кластерных моделях  $TiO_2$ , содержащих 14 и 21 атом титана. Полная энергия структур с оптимизированной геометрией была получена с применением метода теории функционала плотности (DFT) и гибридного функционала B3LYP [20-22] с базисным набором 6-31G(d,p) в рамках пакета PC GAMESS (версия FireFly 8.1.0) (Granovsky A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>).

Экспериментальные спектры РФЭС N1s (a), Ti2p (b) та O1s (c) азот-легированных пленок диоксида титана приведены на рис. 8 [36].

В результате расчетов было показано, что введение в матрицу двух атомов азота приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны с 5.23 эВ ( $Ti_{14}H_{22}O_{39}$ ) до 4.00 эВ ( $Ti_{14}N_2H_{22}O_{37}$ ). Увеличение размеров кластера приближает расчетное значение ширины запрещенной зоны  $Ti_{21}H_8O_{46}$  (3.16 эВ) к экспериментальной 3.2 эВ, которая определялась как разница между потенциалом ионизации и сродством к электрону.

Также в [36] проанализированы атомные и электронные свойства серии  $Ti_nO_{2n}$  (n = 3, 6, 9) структур азот-легированного  $TiO_2$  и эффект включения азота при адсорбции

молекул воды. Используя *ab initio* подход, основанный на теории функционала плотности, были смоделированы низкоэнергетические  $Ti_nO_{2n}$  изомеры, чистые и допированные азотом. Была обозначена зависимость сродства электрона и энергетической щели от размера кластера.



**Рис. 8.** Спектры РФЭС N1s (a), Ti<sub>2p</sub> (b) та O1s (c) азот-легированных пленок диоксида титана

Для оптимизации геометрии и расчета электронных параметров кластеров моделирующих чистый диоксид титана и его азот-легированные аналоги, были рассмотрены такие структуры:  $Ti_3O_{11}N_{10}$ ,  $Ti_3O_9N_2H_{10}$ ,  $Ti_6O_{19}N_{14}$ ,  $Ti_6O_{17}N_2H_{14}$  и  $Ti_9O_{21}N_6$ . Теоретически рассчитанные значения энергий связи хорошо согласуются с экспериментальными для всех изученных кластеров. Расчетные параметры для моделей адсорбции воды на поверхности  $TiO_2$  разного состава показали, что для кластера диоксида титана, легированного одним атомом азота, энергия адсорбции Гиббса ( $E_{a,0 K} = -60,07$  кДж/моль) увеличивается для кластера  $Ti_3O_{11}N_{10}+H_2O$  по сравнению с  $-48,50$  кДж/моль для кластера  $Ti_3O_9N_2H_{10}+H_2O$ . Эти расчеты неплохо согласуются с литературными данными ( $E_{адс} = -36,96$  кДж/моль [36]).

Результаты расчетов при  $T = 278$  К для одних и тех же кластеров  $TiO_2$  показывают увеличение позитивных значений энергии адсорбции Гиббса ( $E_{a,278 K} = 1,46$  кДж/моль для кластера  $Ti_9H_6O_{21} + H_2O$  до  $13,63$  кДж/моль для кластера  $Ti_9NH_7O_{20} + H_2O$ ).

Таким образом, азотлегирование  $TiO_2$  увеличивает гидрофобность поверхности диоксида титана. Энергия адсорбции Гиббса уменьшается при повышении температуры, и при комнатной температуре адсорбции воды на поверхности диоксида титана не происходит (величина энергии адсорбции положительна) [36]. Путем варьирования температуры адсорбции и положения встроенных в кристаллическую решетку атомов азота можно контролировать гидрофобно-гидрофильные свойства системы. В целом, гидрофобизация поверхности диоксида титана вследствие включения замещенного азота может быть одним из важнейших свойств материалов фотокаталитического применения. Конкуренция между адсорбцией молекул воды и молекулами вредных веществ могут стимулировать повышение фотокаталитической активности.

## Выводы

Примесные центры (В, С, N) и кислородные вакансии уменьшают ширину запрещенной зоны  $TiO_2$ . Моделирование структур идеального анатаза и анатаза с примесными центрами осуществлялось путем двукратных трансляций примитивной ячейки  $Ti_2O_4$  вдоль каждого кристаллографического направления, т.е. в рамках орторомбической суперячейки  $Ti_{16}O_{32}$ . Рассмотрены основные характеристики кристаллических решеток диоксида титана и возможные положения атомов примесей:

замещение одного атома кислорода примесными атомами, так и внедрение одного атома примесей в междоузлия.

Примесное поглощение света в  $\text{TiO}_2$  уменьшает ширину запрещенной зоны и происходит при меньших энергиях квантов света, чем в чистом анатазе. Фотокаталитическая активность наночастицы  $\text{TiO}_2$  с уменьшением диаметра увеличивается как для анатазной, так и для рутильной модификаций. С увеличением диаметра наночастиц, максимум спектра поглощения сдвигается с ультрафиолетовой области в длинноволновую часть ЭМИ.

Парамагнитным центром на поверхности диоксида титана является молекулярный ион-радикал  $\text{O}_2^-$ , образующийся из физически адсорбированной молекулы кислорода. Изучен механизм образования молекул синглетного кислорода.

## Литература

1. Влияние примесей на стабильность и электронные состояния диоксида титана в форме анатаза / В.Г. Заводинский, А.Н. Чибисов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 3. – С.477-482.
2. Первопринципные термодинамические характеристики образования кислородных вакансий и примесных центров бора, углерода и азота в анатазе / В.П. Жуков, И.Р. Шеин // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60, № 1. - С. 39-49.
3. D.Cromer, K. Herrington. The structures of anatase and rutile // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77, N 18. – P. 4708–4709.
4. S. Mo, W. Ching Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, N 19. – P. 13023–13032.
5. Enhanced visible light absorption by  $\text{TiO}_2$  film patterned with Ag nanoparticles arrays // A. Ganguly, A. Mondal, J.Ch. Dhar, N. Khelchand Singh, S. Choudhury // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures / - 2013. - V. 54. - P. 326-330 (Dec. 2013).
6. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. Freeman Electronic and optical properties of anatase  $\text{TiO}_2$  // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61, N 11. – P. 7459–7465.
7. M. Landmann, E. Rauls, W. Schmidt. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite  $\text{TiO}_2$  // J. Phys.: Condensed Matter. – 2012. –V. 24, N 19. – P. 1–6.
8. Thompson T.L., Yates J.T. Surface Science Studies of the Photoactivation of  $\text{TiO}_2$  –New Photochemical Processes // Chem. Rev. – 2006. – V. 106, N 10. – P. 4428–4453.
9. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. Schmid, F. Levy Electrical and optical properties of  $\text{TiO}_2$  anatase thin films // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 75, N. 4. – P.2042–2047.
10. X. Wang, Z. Feng., J. Shi, G. Jia. Trap states and carrier dynamics of  $\text{TiO}_2$  studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – V. 12.– P. 7083-7090.
11. M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction // J. Phys. Chem. – 1987. – V. 91. – P. 4305–4310.
12. О.В. Крылов, В.Ф. Киселев. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. - Москва: Химия, 1981. – 288 с.
13. Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А. О наблюдении в экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом единичных парамагнитных центров // Письма в Ж. эксп. и теор. Физики. – 1998. – Т. 67, № 11. – С. 916 - 921.
14. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. - Москва: Химия, 1990. - 285 с.
15. Пыряева А.П. Изучение механизма фотогенерации синглетного кислорода из столкновительных комплексов  $\text{X-O}_2$  ( $\text{X}=\text{O}_2, \text{N}_2, \text{C}_5\text{H}_8$ ): автореф. дисс. канд. физ.-мат.

- наук (01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества). - Новосибирск, 2014. – 22 с.
16. Сериков Т.М. Фотоиндуцированные электронные процессы в наноструктурированных пленках диоксида титана: автореф. дисс. докт. философии (PhD) (6D060400 – физика).- Караганда, 2017. – 21 с.
  17. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO<sub>2</sub> particles: size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor // *J. Phys. Chem.* — 1995. – V. 99. N 45. – P. 16646 – 16654.
  18. H. Tang, H. Berger, P. Schmid, F. Levy. Optical properties of anatase (TiO<sub>2</sub>) // *Solid State Comm.* — 1994. — V. 92. N 3. — P. 267-271.
  19. A. Kokorin, D. Bahnemann. Electron spin resonance of nanostructured oxide of nanostructured semiconductors // *Semiconduct. Chem. Phys.*, Chapter 8.VSP. — 2003. — P. 264.
  20. A. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* – 1988. – V. 38. – P. 3098–3100.
  21. A. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993 – V. 98. – P. 5647–5652.
  22. C. Lee, W. Yang, R. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 1988. – V. 37. – P.785 - 789.
  23. F. Weigend and R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005 – V. 7. – P. 3297–3305.
  24. E. Tyo, M. Nossler, R. Mitric, V. Bonacic-Koutecky, A. Castleman. Reactivity of stoichiometric titanium oxide cations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011 – V. 13. – P. 4243 - 4249.
  25. E. Janssens, G. Santambrogio, M. Brümmer, L. Wöste, P. Lievens, J. Sauer, G. Meijer, K. R. Asmis Isomorphous Substitution in Bimetallic Oxide Clusters // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 233401.
  26. V. Rassolov, J. Pople, M. Ratner, T. Windus. 6-31G\* basis set for atoms K through Zn // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – P. 1223–1229.
  27. Experimental and theoretical studies of H<sub>2</sub>O oxidation by neutral Ti<sub>2</sub>O<sub>4,5</sub> clusters under visible light irradiation Shi Yin and Elliot R. Bernstein // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 13900-13908 DOI: 10.1039/c4cp00097h, [www.rsc.org/pccp](http://www.rsc.org/pccp)
  28. Влияние примесей на стабильность и электронные состояния диоксида титана в форме анатаза / В.Г. Заводинский, А.Н. Чибисов // *Физика твердого тела.* – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 477 – 472.
  29. A. Stashans, S. Lunell, R. Grimes. Theoretical study of perfect and defective TiO<sub>2</sub> crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1996. – V. 57. – P. 1293-1301.
  30. M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics // *Comp. Phys. Commun.* – 1997. – V. 107, N 1-3. – P.187 - 222.
  31. J. Dabrowski, V.G. Zavodinsky, H.-J. Mussig, R. Baierle, M.J. Caldas. Mechanism of dopant segregation to SiO<sub>2</sub> / Si (001) interfaces // *Phys. Rev. B.* – 2002 – V. 65. – P. 245305.
  32. В.Г. Заводинский. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // *Физ. Тверд. Тела.* – 2004. – Т. 46, № 3. – С. 441 - 445.
  33. V.G. Zavodinsky, A.N. Chibisov. Zirconia nanoparticles and nanostructured systems // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2006. – V. 29. – P. 173 176.

34. Sutassana Na-Phattalung, M.F. Smith, Kwisson Kim, MaoHua Du, Se-Huai Wie, S.B. Zhang, Sukit Limpijumnong. First-principles study of native defects in anatase TiO<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73. – P. 125205.
35. Квантовохімічні розрахунки адсорбції молекули о<sub>2</sub> на поверхні (001) анатазу / О.В. Смірнова, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов / Поверхность. – 2016. - Вып. 8(23). - С. 73–77.
36. Smirnova O.V., Grebenyuk A.G., Linnik O.P., Chorna N.O., Lobanov V.V. Effect of nitrogen doping on the spatial and electronic structure of TiO<sub>2</sub> thin films and on the efficiency of water molecules adsorption onto their surfaces // Scientific papers of NAUKMA. – 2016. – V. 183. – P. 67–72.
37. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
38. Growth and Raman spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub> anatase single crystals / H. Berger, H. Tang, F. Levy // J. Cryst. Growth. – 1993. – V. 130. – P. 108-112.

## **ДЕФЕКТНІ СТРУКТУРИ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ЯК КАТАЛІТИЧНІ ЦЕНТРИ**

**О.В. Смірнова, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов**

*Институт хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна, e-mail: [osmirnova@isc.gov.ua](mailto:osmirnova@isc.gov.ua)*

*В роботі проаналізовано просторову будову і електронну структуру дефектних та домішкових центрів поліморфних модифікацій діоксиду титану і їхній прояв у адсорбційних, каталітичних та фотокаталітичних процесах. Розглянуто роль різноманітних форм адсорбованого кисню в окисно-відновних реакціях за участю поверхні TiO<sub>2</sub>. Відомі з літератури результати експериментальних досліджень порівнюються із властивостями молекулярних і періодичних моделей об'ємної фази та поверхні діоксиду титану, одержаними методами квантової хімії.*

## **TITANIUM DIOXIDE DEFECT STRUCTURES AS CATALYTIC SITES**

**O.V. Smirnova, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str, 17, 03164 Kyiv, Ukraine, e-mail: [osmirnova@isc.gov.ua](mailto:osmirnova@isc.gov.ua)*

*The spatial and electronic structures of defect and admixture sites of titania polymorphs have been analysed in the article as well as their manifestations in adsorption, catalysis, and photocatalytic processes. The role has been examined of the various forms of adsorbed oxygen in the redox reactions involving TiO<sub>2</sub> surfaces. The results of experimental studies known from the literature are compared the properties of molecular and periodic models for the titania bulk and surface evaluated by means of quantum chemical methods.*