

PACS numbers: 61.72.Uj, 71.55.Eq, 78.40.Fy, 82.30.Lp

ТИТАНО-МАРГАНЦЕВІ ОКСИДИ. ОПТИЧНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Л. Кернажицький¹, В. Шимановська¹, Т. Гаврилко¹, Г. Пучковська¹,
В. Наумов¹, Т. Халявка², В. Кшнякін³, В. Черняк⁴, Я. Баран⁵*

¹ Інститут фізики НАН України,
пр. Науки 46, 03028, Київ, Україна
E-mail: puchkov@iop.kiev.ua

² Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
пр. Генерала Наумова 13, 03164, Київ, Україна

³ Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка,
вул. Роменська 87, 40002, Суми, Україна

⁴ Національний Університет ім. Тараса Шевченка,
пр. Глушкова 2/5, 03122, Київ, Україна

⁵ Інститут низьких температур і структурних досліджень ПАН,
50-950, Вроцлав, Польща

Методом осадження гідроксиду марганцю на поверхню частинок анатазу або рутилу синтезовано та проведено комплексне дослідження нанокристалічних титано-марганцевих оксидів (ТМО) з вмістом Mn 13 ÷ 16 % ат. Структуру, морфологію та хімічний склад синтезованих зразків було визначено за допомогою методів дифракції рентгенівських променів (XRD), сканувальної електронної мікроскопії (SEM) з енергодисперсійним аналізом (EDS) та рентенофлюоресцентного аналізу (XRF). Встановлено, що одержані мішані оксиди являють собою полідисперсні матеріали різного фазового складу, що містять оксиди титану та марганцю, зокрема, TiO₂, Mn₂O₃, та титанат марганцю MnTiO₃. Методами спектроскопії ІЧ поглинання та комбінаційного розсіювання світла (КРС), було досліджено природу поверхневих дефектних станів та фазові перетворення в одержаних матеріалах. З проведеного аналізу спектрів поглинання у видимому та ультрафіолетовому діапазонах спектру (на ділянці енергій квантів 2,4 ÷ 6,0 eV) було встановлено, що присутність оксидів марганцю призводить до підсилення інтенсивності поглинання та значного довгохвильового зсуву границі поглинання світла у досліджуваних зразках ТМО порівняно з чистим TiO₂. Дослідження фотокаталітичної активності ТМО, чистого TiO₂, та TiO₂ допованого катіонами Mn²⁺, проведено за реакцією фотокаталітичного розкладу органічного барвника сафраніну під дією УФ опромінення. У порівнянні з результатами, одержаними для чистого TiO₂, виявлено значне підвищення активності зразків TiO₂ (анатазу і рутилу), допованих катіонами Mn²⁺, а також високу фотоактивність ТМО на основі рутилу.

Ключові слова: МІШАНІ ТИТАНО-МАРГАНЦЕВІ ОКСИДИ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ФОТОКАТАЛІЗ, БАРВНИК САФРАНІН.

(Одержано 28.05.2010, у відредагованій формі – 29.06.2010)

1. ВСТУП

Перспективи широкого практичного застосування широкозонного напівпровідника діоксиду титану TiO_2 як ефективного перетворювача сонячної енергії та фотокаталізатора дещо обмежені внаслідок значної ширини його забороненої зони (3 еВ для рутилу і 3,2 еВ для анатазу), що призводить до необхідності застосування ультрафіолетового випромінювання. З метою покращення фотоактивності та розширення робочого діапазону цього матеріалу у видимому ділянці сонячного спектру, застосовують допування TiO_2 різними елементами, такими як катіони перехідних металів, азот, сірка, тощо [1-3]. Під впливом домішок відбувається зміна рівноважної концентрації електронів і дірок, та спостерігається зсув смуги оптичного поглинання у видимому ділянці спектру. Значну кількість робіт було присвячено спробам впливати на фізичні, хімічні та оптичні властивості TiO_2 шляхом введення до нього інших оксидів [4-6]. Властивості таких складних оксидів можуть змінюватись залежно від методики синтезу та їх хімічного складу. Зокрема, значний інтерес викликають мішані оксиди $\text{TiO}_2/\text{MnO}_x$ на основі оксидів марганцю різного складу. Це обумовлено високою розчинністю марганцю у TiO_2 , що, як очікують, можуть призводити до появи цікавих оптичних та фотокаталітичних властивостей.

В нашій попередній роботі [7] було досліджено УФ спектри поглинання чистого рутилу та рутилу, поверхню якого було модифіковано катіонами перехідних металів (Cr, Cu, Co, та Fe), біля фундаментального краю поглинання. Отримані данні було порівняно з активністю діоксиду титану в реакції фотокаталітичного розкладу органічного барвника сафраніну під УФ опроміненням.

В даній роботі представлено результати досліджень оптичних та фотокаталітичних властивостей вперше синтезованих титано-марганцевих мішаних оксидів (ТМО) з різним вмістом Mn (8 ÷ 16 % ат.). Зразки ТМО було синтезовано хімічним осадженням гідроксиду марганцю на полікристалічні частинки чистого TiO_2 (рутилу чи анатазу) з подальшою термічною обробкою зразків при температурах 300, 850, 900 та 1000 °C. Для порівняння було синтезовано та досліджено чисті зразки рутилу та анатазу, а також анатазу та рутилу, модифікованих іонами Mn^{2+} . Морфологію, структуру, оптичні та фізичні властивості отриманих зразків було досліджено методами дифракції рентгенівських променів (XRD), рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF), спектроскопії оптичного поглинання у видимому та УФ діапазонах, а також за допомогою спектроскопії ІЧ поглинання та комбінаційного розсіювання світла (КРС) з перетворенням Фур'є. Фотокаталітичну активність зразків було оцінено по реакції фотодеградації сафраніну у водному розчині, як модельній, під дією УФ опромінення.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали

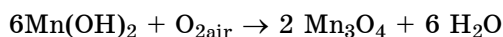
Для досліджень нами були синтезовані полідисперсні зразки чистого нанокристалічного TiO_2 зі структурою анатазу (An) та рутилу (R). Зразки було одержано методом термічного гідролізу солянокислих розчинів TiCl_4 з подальшою термічною обробкою при 300 °C [8]. З метою отримання титано-марганцевих мішаних оксидів (ТМО), розраховану кількість 0,1 М

водного розчину $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ додавали до щойно синтезованого чистого TiO_2 при кімнатній температурі при постійному перемішуванні протягом 1 год. Після цього до суспензії додавали 0,5 М водний розчин бікарбонату амонію (NH_4HCO_3) до рН = 8,7 ÷ 9,0. В результаті реакції утворювався осад гідроксиду марганцю:

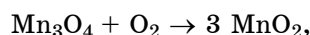


Зразки ТМО було одержано на основі нанокристалічних частинок як анатазу (ТМО-1), так і рутилу (ТМО-2, ТМО-3). Отриману суспензію відфільтровували, промивали дистильованою водою і висушували при 120°C. Далі одержаний осад знову ретельно відмивали водою до повної відсутності іонів хлору у фільтраті. Після чого осад прожарювали на повітрі при різних температурах: 300 °C (4 год), 850 °C (2 год), 900 °C (2 год) та 1000 °C (2 год).

В результаті прожарювання гідроксиду марганцю на повітрі можуть утворюватися оксиди марганцю різного складу:



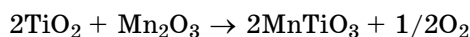
При подальшій термічній обробці в присутності кисню Mn_3O_4 окислюється до MnO_2 (піролюзіт):



а при температурах вище 500°C, утворюється Mn_2O_3 (брауніт):



Під час прожарювання суміші оксидів титану та марганцю при температурах вище 900°C може відбуватися наступна твердофазна реакція утворення титанату марганцю MnTiO_3 :



Для порівняння було також приготовано два зразки TiO_2 , поверхню яких було модифіковано методом адсорбції іонів Mn^{2+} на поверхню частинок анатазу. Адсорбцію проводили з розведених водних розчинів $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до досягнення сорбційної рівноваги (24 год). Після цього зразки відфільтровували та прожарювали при 300 °C (An/Mn) або 900 °C (R/Mn).

2.2 Методики експерименту

Фазовий та хімічний склад отриманих зразків було досліджено методами дифракції рентгенівських променів (XRD) за допомогою дифрактометра ДРОН-2 з випромінюванням $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 0,154$ нм). Хімічний склад зразків досліджували за допомогою рентгенофлюоресцентного (XRF) аналізатору з приставкою XNAT-Control. Питому поверхню (S_{BET}) зразків визначали за адсорбцією азоту по методу BET. Зразки для дослідження спектрів поглинання в ІЧ, УФ та видимому діапазонах готували шляхом змішування 1 мг порошку TiO_2 або ТМО з 150 мг сухого KBr в агатовій ступці з подальшим пресуванням під тиском 2 атм. в прозорі диски.

Сpektри ІЧ поглинання у середньому (4000 ÷ 400 cm^{-1}) та далекому (100 ÷ 400 cm^{-1}) діапазонах було отримано за допомогою ІЧ спектрометра

з перетворенням Фур'є IFS-88 фірми Bruker з спектральною роздільною здатністю 2 см^{-1} . Для отримання високоякісних спектрів використовували усереднення по 64 скануванням кожного спектру. Точність відтворення спектрів по хвильових числах становила $0,5 \text{ см}^{-1}$, точність вимірювання інтенсивності смуг поглинання становила 10 %. Всі спектри реєстрували в атмосфері сухого повітря при кімнатній температурі. Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) порошкових зразків вимірювали у спектральному діапазоні $80 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ за допомогою приставки FRA-106 до спектрометру Bruker IFS-88. Для збудження спектрів КРС застосовували Nd: YAG лазер з $\lambda_{ex} = 1,06 \text{ мкм}$ та потужністю 300 мВт. Спектри реєстрували в геометрії зворотного розсіювання з спектральним розділенням 2 см^{-1} та 32 скануваннями.

Спектри оптичного поглинання зразків в спектральній ділянці $250 \div 450 \text{ нм}$ досліджували з використанням стандартної дейтерієвої лампи і портативного ПК, діючого на основі CCD багатоканального оптичного аналізатору SL40 (дифракційна ґратки 600 штрихів на мм, блиск 350 нм, 3648-піксельний лінійний сенсор TCD1304AP, спектральна роздільна здатність 0,3 нм).

2.3 Фотокаталітичне розкладання сафраніну

Фотокаталітичну активність синтезованих матеріалів було досліджено в реакції фотодеструкції сафраніну у водному розчині. Реакцію проводили у кварцовому реакторі при кімнатній температурі з використанням стандартної ртутної лампи ПРК-1000 (потужність 1000 Вт, $\lambda = 254 \text{ нм}$). Реактор був розташований на відстані 1 см від лампи. Об'єм розчину у реакторі дорівнював 50 мл, початкова концентрація барвника становила 0,3 г/л, концентрація каталізатору (TiO_2 чи ТМО) - 2 г/л, рН = 7. Суспензію перемішували за допомогою магнітного змішувача (швидкість обертання 120 об/хв) впродовж всього часу опромінювання. Для контролю зміни концентрації барвника через певні проміжки часу під час проходження реакції відбирали проби реакційної суміші. Тверду фракцію відфільтровували за допомогою центрифуги (8000 об/хв) і за допомогою спектрофотометру Specord-20 UV-VIS визначали концентрацію сафраніну у розчині.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Рентгенофазовий аналіз (XRD)

Характеристики синтезованих зразків ТМО та TiO_2 наведено в табл. 1. Згідно з результатами XRD аналізу, синтезовані зразки ТМО являють собою полідисперсні нанокристалічні порошки, що відрізняються за фазовим складом. Так, було встановлено, що ТМО-1, прожарений при $850 \text{ }^\circ\text{C}$, містить суміш анатазу, рутилу і Mn_2O_3 . В той же час, в зразках ТМО-2 та ТМО-3, оброблених при більш високих температурах (900 і $1000 \text{ }^\circ\text{C}$), присутня фаза MnTiO_3 . Відомо, що розмір кристалітів в полідисперсних матеріалах залежить від методу їх синтезу та температури обробки. Розмір кристалітів в зразках ТМО визначали за уширенням рентгенівських дифракційних максимумів згідно з рівнянням Шеррера. Було виявлено, що розміри кристалітів TiO_2 , Mn_2O_3 і MnTiO_3 становлять $52 \div 120$, $36 \div 45$ та $33 \div 40 \text{ нм}$, відповідно.

Таблиця 1 – Хімічний склад і характеристика зразків

Зразок	T, °C	Вміст Mn % ат.*	Фазовий склад, % ваг.**	Розмір кристалітів, нм (D_{hkl})
Чистий TiO ₂				
An	300	0	Анатаз	100
R	300	0	Рутил	100
адсорбція Mn ²⁺ на TiO ₂				
An/Mn	300	1,0	Анатаз	100
R/Mn	900	1,0	Анатаз	10,2
			Рутил	89,8
осадження гідроксиду Mn на анатазі				
ТМО-1	850	13,4	Анатаз	54,6
			Рутил	35,6
			Mn ₂ O ₃	9,7
осадження гідроксиду Mn на рутилі				
ТМО-2	900	15,6	Рутил	85,7
			Mn ₂ O ₃	12,1
			MnTiO ₃	2,2
ТМО-3	1000	13,4	Рутил	86,0
			MnTiO ₃	14,0

* – XRF дані

** – XRD дані

Як свідчать дані XRD аналізу, зразок An/Mn (синтезований на основі анатазу та термічно оброблений при 300 °C протягом 8 годин) складається лише з однієї фази - анатазу, тоді як зразок R/Mn, отриманий шляхом прожарювання An/Mn при 900 °C протягом 2 годин, поруч з рутилом, містить також до 10 % остаточного анатазу. На відміну від чистого анатазу, який після прожарювання при 850 °C протягом 2 годин повністю перетворюється на рутил, зразок ТМО-1 після термообробки при 850 °C містить до 54,6 % анатазу. Ці факти свідчать про значний вплив іонів Mn на пригнічення фазового перетворення анатазу у рутил.

3.2 ІЧ спектроскопія

ІЧ спектроскопія є джерелом важливої інформації про хімічний склад і структуру аморфних та кристалічних матеріалів, також цей метод дозволяє з'ясувати природу активних центри на поверхні оксидів. Спектри ІЧ поглинання зразків An/Mn, R/Mn і ТМО у спектральному діапазоні 100 ÷ 1000 см⁻¹ при кімнатній температурі представлено на рис. 1. Смуги поглинання, що спостерігаються в цій області, можна віднести до коливань Ti-O, Ti-O-Ti, Mn-O, Mn-O-Mn і Mn-O-Ti зв'язків та до коливальних мод кристалічної ґратки.

Як видно з рис. 1а, зразок An/Mn (100 % анатаз, 300 °C) має дві основні широкі смуги поглинання з максимумами 342 і 490 см⁻¹. Також ми спостерігали декілька слабких додаткових смуг при 165, 242, 630, і 696 см⁻¹. Згідно з [9], монокристал анатазу має три ІЧ-активних моди ($A_{2u} + 2E_u$) з відповідними смугами поглинання, що належать до TO(LO)

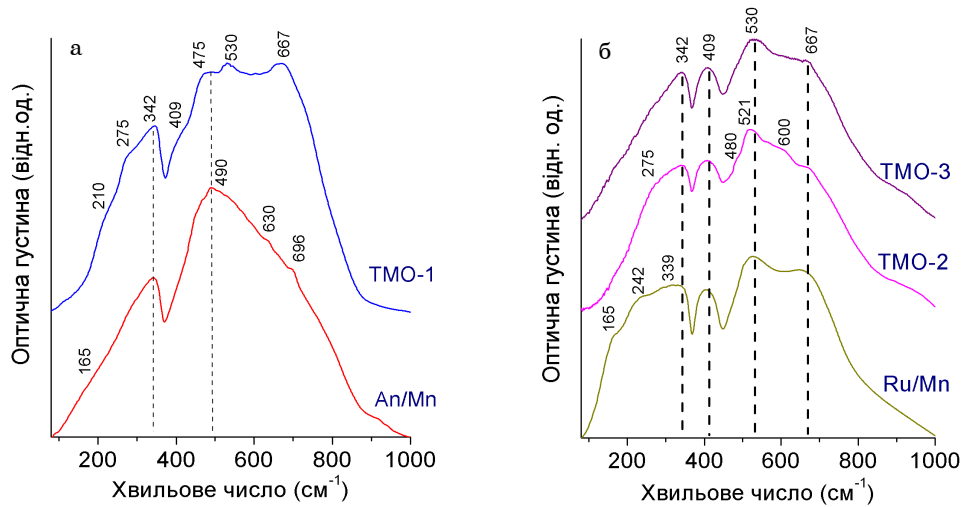


Рис. 1 – Спектри ІЧ поглинання TiO_2 і ТМО зразків: (а) - An/Mn і ТМО-1; (б) - R/Mn, ТМО-2 і ТМО-3

фононів і спостерігаються при 170 (900), 180 (360) та 420 (840) cm^{-1} . Додаткові моди в ІЧ спектрах анатазу (165 і 630 cm^{-1}) можуть бути віднесені до коливань за участю кисневих вакансій на поверхні нанокристалічних часток і катіонів Ti^{3+} , що присутні в діоксиді титану при нестачі кисню.

В ІЧ спектрах поглинання кристалічного рутилу спостерігаються 4 ІЧ-активних моди ($A_{2u} + 3E_u$) з відповідними $\text{TO}(\text{LO})$ коливаннями при 160 (805), 180 (360), 376 (445) і 495 (780) cm^{-1} [10]. Всі ці основні смуги поглинання ми спостерігали в ІЧ спектрах зразку R/Mn (рис. 16), який після прожарювання при 900°C містить приблизно 10 % вес. анатазу. Смуги при 339, 407, 530 і 667 cm^{-1} можна віднести до Ti-O коливань. Дві смуги при 165 і 242 cm^{-1} обумовлені Ti-O коливаннями анатазу.

Кристалічний Mn_2O_3 має три основні смуги ІЧ поглинання при 521, 575 і 664 cm^{-1} [11]. Було показано, що спектр ІЧ поглинання нанокристалічного Mn_2O_3 є в цілому зміщений у високочастотну ділянку, причому його форма залежить від розміру наночастинок. Відповідні смуги поглинання було віднесено до симетричних (506 cm^{-1}) і асиметричних (603 cm^{-1}) валентних та деформаційних (404 cm^{-1}) коливань Mn-O-Mn в окремих «молекулярних» фрагментах.

ІЧ спектри об'ємного MnTiO_3 характеризуються наявністю двох інтенсивних смуг поглинання при 533 і 620 cm^{-1} , які відповідають Mn-O-Ti і O-Ti-O коливальним модам, відповідно [12]. Автори [13] визначили п'ять основних смуг поглинання в ІЧ спектрах MnTiO_3 : 252, 330, 438, 538 і 720 cm^{-1} . Всі ці смуги було віднесено до коливань Ti-O , але автори також зазначають, що смуги при 252 і 538 cm^{-1} можуть бути обумовлені проявом впливу іонів марганцю на Ti-O зв'язок.

В ІЧ спектрах поглинання синтезованих зразків ТМО ми спостерігали деяке уширення та зсув основних смуг поглинання, характерних для окремих компонентів складних оксидів (рис. 1). Таке уширення та складний характер смуг поглинання, як і поява в спектрі поглинання нових смуг, пояснюється багатофазною природою частинок ТМО з приблизно однаковим вмістом іонів марганцю $\sim 13 \div 16$ % ат., але з

різними співвідношеннями кристалічних фаз TiO_2 , Mn_2O_3 і MnTiO_3 . Зміна форми смуг може бути також результатом присутності структурних дефектів, що утворюються внаслідок фазових перетворень при термічній обробці зразків, а також впливу поверхневих фононів.

Як видно з рис. 1, основні смуги поглинання, що спостерігаються для всіх ТМО зразків, знаходяться при 342, 409, 530 і 667 cm^{-1} , що добре узгоджується з відповідними Ti-O модами кристалічного рутилу. В ІЧ спектрі зразка ТМО-1 ми спостерігали появу нових смуг при 210, 275 і 475 cm^{-1} та зменшення інтенсивності смуги рутилу при 409 cm^{-1} . Перші дві смуги (210 і 275 cm^{-1}) звичайно приписують до деформаційних коливань Mn-O у структурі Mn_2O_3 . Смуга при 475 cm^{-1} може бути віднесена до Ti-O-Mn коливань. В ІЧ спектрі зразка ТМО-2 спостерігається смуга поглинання при $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, яка характерна для валентних коливань Mn-O [14]. ІЧ спектр цього зразку також характеризується низькочастотним зсувом смуги при 530 cm^{-1} на 10 cm^{-1} внаслідок впливу іонів Mn на коливання кристалічної ґратки рутилу. У випадку ТМО основні ІЧ смуги поглинання оксидів Mn значно перекриваються зі смугами поглинання TiO_2 , що ускладнює їх віднесення. Крім того, ідентифікація смуг поглинання в ІЧ спектрах зразків ТМО є досить складною через близьке розташування характеристичних смуг поглинання Mn_2O_3 і MnTiO_3 фаз. Так, наявність MnTiO_3 в зразках ТМО-2 та ТМО-3 проявляється в ІЧ спектрах лише як перерозподіл інтенсивностей складових компонентів широкої смуги поглинання при 600 ÷ 750 cm^{-1} .

3.3 Спектроскопія КРС

В складних оксидних системах спектри КРС щільно пов'язані з дефектами структури, що проявляється у зсуві та розширенні деяких спектральних полос. Так, в [9] було показано, що зміни, які автори спостерігали в спектрах КРС TiO_2 , пов'язані із стехіометричним співвідношенням кисню і титану, а не з розмірами частинок.

Спектри КРС порошків An/Mn, R/Mn і ТМО досліджували при кімнатній температурі (рис. 2). В спектрах R/Mn (рис. 2а) спостерігали три активних моди при 144, 446 і 612 cm^{-1} . Згідно з [15, 16] ці фундаментальні фонони належать до B_{1g} , E_g та A_{1g} мод рутилу, відповідно. КРС-активна мода симетрії B_{2g} з максимумом 822 cm^{-1} слабо проявляється внаслідок її низької інтенсивності. Широку смугу при 235 cm^{-1} відносять до спектру другого порядку. В спектрах КРС зразків ТМО спостерігається підсилення розсіювання другого порядку і поява широкого фону, що може бути обумовлено розупорядкуванням ТМО матеріалів. Слід відмітити, що в спектрі КРС зразку R/Mn ми спостерігали смугу анатазу при 144 cm^{-1} , що пов'язано з неповним фазовим перетворенням анатазу в рутил при 900 °C (табл. 1).

Основні смуги в спектрах КРС зразка An/Mn (рис. 2б) можуть бути віднесені до КРС-активних мод кристалічного анатазу: 147 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 395 cm^{-1} (B_{1g}), 516 cm^{-1} (A_{1g} і B_{1g} моди, що не можуть бути розділені при кімнатній температурі) та 638 cm^{-1} (E_g). Всі ці смуги також добре спостерігаються в спектрі КРС зразка ТМО-1 (рис. 2 б).

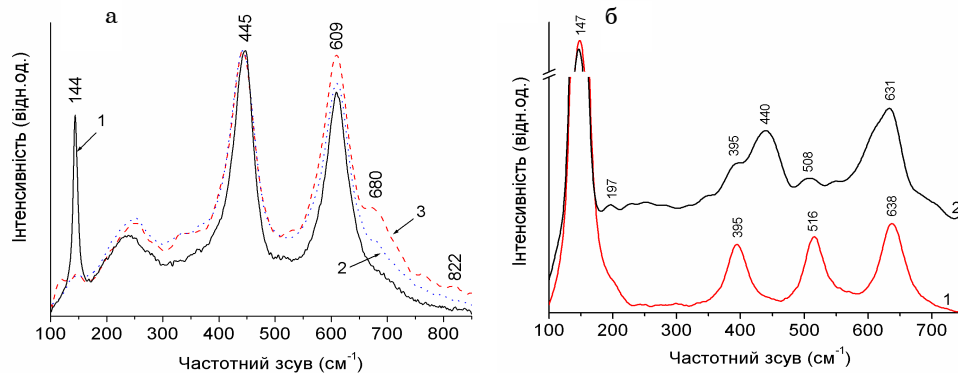


Рис. 2 – Спектри КРС зразків: (а) – R/Mn (1), ТМО-2 (2), і ТМО-3 (3); та (б) – An/Mn (1) і ТМО-1 (2)

Для оксиду Mn_2O_3 характерною є сильна смуга КРС при 651 см^{-1} [17, 18]. Однак, ми спостерігали цю смугу тільки для зразка ТМО-1, тоді як для других зразків ця смуга перекривається зі смугами $MnTiO_3$ (685 см^{-1}) і A_{1g} рутилу (612 см^{-1}). Як видно з рис. 2 б, у спектрі КРС зразка ТМО-1 спостерігаються фононні моди як анатазу, так і рутилу. Присутність Mn_2O_3 у цьому зразку призводить до значного зменшення інтенсивності смуги B_{1g} фонону при 516 см^{-1} . Смуги КРС оксиду Mn_2O_3 при 197 см^{-1} і 651 см^{-1} [18] накладаються на смуги 197 см^{-1} і 638 см^{-1} E_g анатазу. Збільшення інтенсивності фонону в спектрі зразка ТМО-1, порівняно зі спектром КРС чистого анатазу, може бути пов'язано зі збільшенням розсіювання другого порядку внаслідок утворення структурних дефектів в зразках ТМО.

В спектрі КРС $MnTiO_3$ спостерігається 10 КРС-активних мод ($5A_g + 5E_g$) [19], серед яких найбільш інтенсивними є смуги при 202, 235, 263, 336, 360, 462, 610, 684 см^{-1} [20]. Найбільш типовою для $MnTiO_3$ вважають інтенсивну смугу при 684 см^{-1} . Ця смуга виникає за рахунок валентних коливань симетрії A_{1g} октаедру MnO_6 [21]. В отриманих спектрах КРС зразка ТМО-3, який вміщує до 14% ваг. $MnTiO_3$, добре видно смугу при 680 см^{-1} , яка пов'язана з формуванням зв'язків $Ti-O-Mn$. Інші лінії в спектрі КРС можуть бути віднесені до низькочастотних фононних мод $MnTiO_3$ чи їх комбінацій.

Було встановлено [9], що в спектрі КРС анатазу положення моди E_g знаходиться між 143 та 147 см^{-1} , та залежить від стехіометрії зразку. Фононну моду E_g рутилу (446 см^{-1}) приписують до площинних деформаційних коливань $O-O$ зв'язків [9], і вона є чутливою до присутності кисневих вакансій в TiO_2 . Виходячи із напівширини $\Delta\nu_{1/2}$ цієї смуги рутилу (рис. 3) нами було визначено стехіометричне співвідношення для діоксиду титану в зразках ТМО, і показано, що його величина становить менше 2, тобто кількість кисневих вакансій є більшою порівняно з чистим TiO_2 . Серед синтезованих ТМО зразків, найбільш нестехіометричним є ТМО-1.

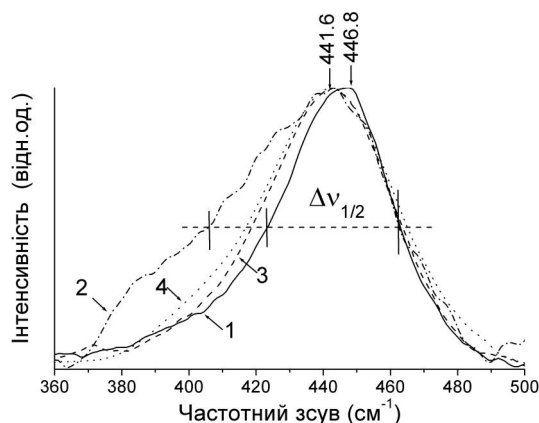


Рис. 3 – E_g мода рутилу у спектрах КРС R/Mn (1) та ТМО зразків: ТМО-1 (2), ТМО-2 (3), і ТМО-3 (4)

3.4 Спектри поглинання в УФ і видимому діапазонах

На рис. 4 і 5 наведено експериментальні спектри поглинання в УФ і видимому діапазонах (2 ÷ 6 еВ) зразків чистого TiO_2 (рутил і анатаз) і ТМО. Отримані спектри поглинання мають складний характер (рис. 4), і їх можна умовно розділити на три ділянки.

Перша ділянка – область енергії фотонів від 2,5 до 3,0 еВ. У цій ділянці спостерігається «хвіст» поглинання TiO_2 , пов'язаний з оптичними переходами між станами, розміщеними поблизу верху валентної зони (з 0 до 0,5 еВ), і низу зони провідності. Як відомо, ці стани можуть бути пов'язані з об'ємними структурними дефектами в TiO_2 і можуть бути заселені при кімнатній температурі шляхом теплового збудження електронів з валентної зони. Ми припускаємо, що істотне (у 4-5 разів) збільшення поглинання у видимій області, що спостерігається для ТМО-2 і ТМО-3, порівняно з рутилом (рис. 4), виникає внаслідок накладання широких смуг поглинання MnTiO_3 (з максимумом $\nu_{\text{max}} = 2,0 \div 2,5$ еВ) [20] і Mn_2O_3 ($\nu_{\text{max}} = 2,5 \div 2,75$ еВ) [23]. Можна також відмітити значне підсилення поглинання (приблизно в 10 разів) в спектрі ТМО-1 у порівнянні з чистим анатазом, при цьому спостерігається значний червоний зсув краю поглинання (рис. 5). Ми припускаємо, що присутність оксидів марганцю в зразках ТМО призводить до утворення додаткових дефектних станів, що викликає збільшення інтенсивності поглинання.

Друга ділянка спектрів поглинання – область енергії фотонів від 3 до 4 еВ. У цій спектральній ділянці для зразків ТМО-2 і ТМО-3 спостерігається червоний зсув краю поглинання більш ніж на 0,5 еВ та значне підсилення поглинання порівняно із спектром чистого рутилу. Внаслідок присутності фаз Mn_2O_3 та MnTiO_3 в ТМО, цей червоний зсув і збільшення поглинання можна віднести до переходів з переносом заряду між d -електронами Mn і зоною провідності TiO_2 [24]. Для чистого анатазу (An) і ТМО-1 спостерігається новий максимум поглинання (В) при 3,7 еВ (рис. 5). Цей максимум спостерігався раніше авторами [25] для монокристалу анатазу при 3,6 еВ в поляризації $E \perp c$. В роботі [26] цей

максимум було віднесено до переходів $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ з переносом заряду. Також було показано, що для поляризації $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ цей перехід є диполь-забороненим, але диполь-дозволенним для поляризації $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$.

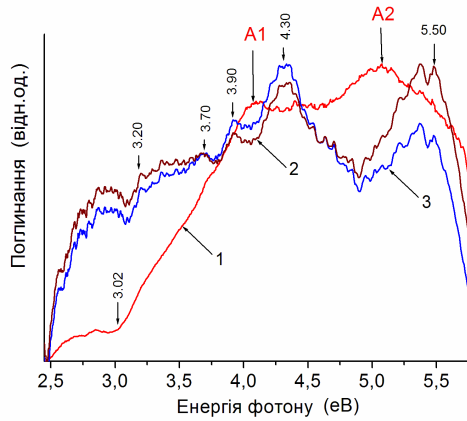


Рис. 4 – Спектри поглинання в УФ і видимому діапазонах: R (1), ТМО-2 (2) і ТМО-3(3)

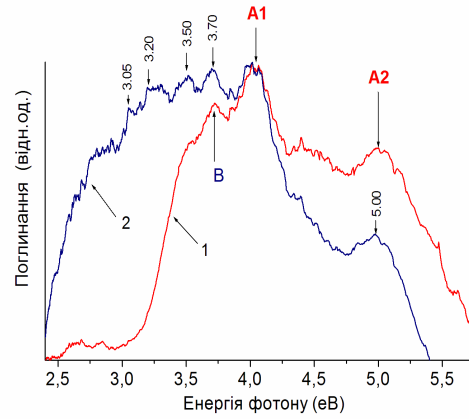


Рис. 5 – Спектри поглинання в УФ і видимому діапазонах An (1) і ТМО-1 (2)

Третя спектральна ділянка охоплює область енергій фотонів $4,0 \div 5,5$ еВ. У цій ділянці в спектрі поглинання рутилу спостерігаються дві смуги з максимумами A_1 і A_2 (рис. 4). Ці смуги відносять до розщеплення орбіталі $O2p_{x,y}$ атомів кисню у валентній зоні [22]. Згідно з [27], смуга A_1 при 4,05 еВ пов'язана з електронними переходами між верхом валентної зони (ВЗ) і дном зони провідності (ЗП). Другий максимум A_2 при 5,08 еВ обумовлений переходами між чотирма верхніми валентними смугами ВЗ і першими шістьма смугами t_{2g} в зоні провідності. Положення максимумів поглинання A_1 та A_2 , що спостерігались в нашій роботі для чистого рутилу, добре узгоджуються з положеннями максимумів поглинання монокристалу рутилу, що спостерігались експериментально в [28] і були розраховані теоретично в [29]. Як і в спектрі поглинання рутилу, смуги A_1 і A_2 у спектрі анатазу (рис. 5) можна віднести до переходів електронів з ВЗ до t_{2g} орбіталей ЗП. На відміну від рутилу, в спектрах поглинання анатазу інтенсивність смуги A_2 є меншою, ніж інтенсивність піку A_1 ($I_{A1}/I_{A2} = 1,39$).

Для ТМО-2 і ТМО-3, порівняно з чистим рутилом, положення смуг A_1 і A_2 зміщуються в синю область на 0,2 і 0,3 еВ, відповідно, при цьому спостерігається також помітний перерозподіл інтенсивності між смугами A_1 і A_2 . Співвідношення I_{A1}/I_{A2} змінюється в ряду R : ТМО-2 : ТМО-3 як 0,86 : 0,92 : 1,27, що може бути пов'язано із значним поглинанням $MnTiO_3$ біля 300 нм (~ 4 еВ) [14, 20]. В спектрі ТМО-1 положення смуг A_1 і A_2 не змінюється, проте інтенсивність смуги A_2 для цього зразка є істотно нижчою ($I_{A1}/I_{A2} = 2,38$), ніж для ТМО-2 і ТМО-3. Крім того, в спектрі ТМО-1 значно збільшується інтенсивність смуг поглинання при 3,5 еВ і 3,7 еВ. Також спостерігаються дві додаткові смуги при 3,25 еВ і

3,05 еВ, які можуть бути віднесені до поглинання Mn_2O_3 , оскільки поглинання чистого рутилу і анатазу у цій області є незначним.

В порівнянні із спектром поглинання чистого TiO_2 , край поглинання в спектрах ТМО значно зміщений у червону ділянку спектру, що свідчить про зменшення оптичної ширини забороненої зони E_g . Відомо [30], що край поглинання і ширина забороненої зони TiO_2 , легованого Mn, сильно залежать від концентрації Mn. Внаслідок сильного червоного зсуву краю поглинання ТМО, нам не вдалося визначити точне значення ширини їх забороненої зони у межах дослідженого експериментально спектрального діапазону, оскільки довгохвильова границя випромінювання дейтерієвої лампи становить приблизно 460 нм.

3.5 Фотокаталітичне розкладання сафраніну

Для оцінювання фотокаталітичної активності синтезованих зразків TiO_2 і ТМО було досліджено фотокаталітичне розкладання органічного барвника сафраніну ($C_{20}H_{19}ClN_4$) у водних розчинах під дією УФ опромінення. Результати досліджень наведено на рис. 6 та у таблиці 2.

У відсутності каталізатору сафранін під дією УФ світла розкладається дуже повільно з постійною константою швидкості $k_d = 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. В присутності всіх досліджених нами каталізаторів (окрім ТМО-1) швидкість розкладання сафраніну у перші 30 хвилин була найбільшою, при подальшому опроміненні швидкість реакції зменшувалась. У випадку чистого анатазу швидкість реакції після 30 хв. значно зменшувалась, що може бути пов'язано з дезактивацією активних центрів поверхні анатазу внаслідок адсорбції продуктів розкладу сафраніну. Відсутність каталітичної активності зразку ТМО-1 може бути обумовлена його фазовим складом, меншим ступенем кристалічності, та слабким поглинанням в області максимального випромінювання ртутної лампи (4,88 еВ) (рис. 5).

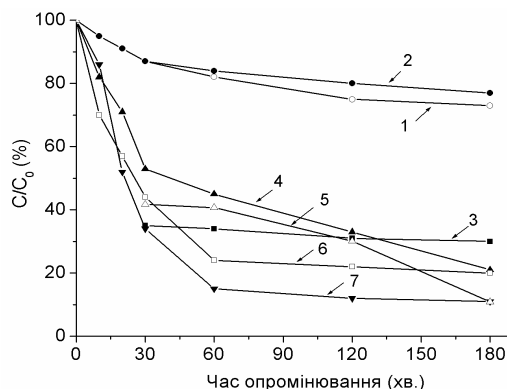
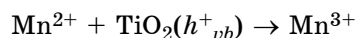


Рис. 6 – Фотокаталітична деградація сафраніну без каталізатору (1) і з каталізаторами ТМО-1 (2), An (3), ТМО-2 (4), R (5), R/Mn (6), і An/Mn (7).

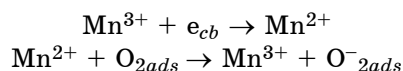
Згідно з результатами КРС спектроскопії, ТМО-1 має найбільш розупорядковану структуру і найбільшу кількість структурних дефектів, які можуть бути центрами рекомбінації електрон-діркових пар.

Найбільш високу фотокаталітичну активність показали зразки модифікованого марганцем діоксиду титану (R/Mn і An/Mn, рис. 6), що пов'язано з присутністю катіонів Mn^{2+} на поверхні частинок TiO_2 . В

процесі УФ опромінення адсорбовані катіони Mn^{2+} можуть окислюватись за рахунок дірок валентної зони напівпровідника:



Катіони Mn^{3+} , що утворюються на поверхні фотокаталізатору, являють собою акцептори чи пастки для збуджених електронів зони провідності TiO_2 . Таким чином іони Mn^{3+} інгібують процес рекомбінації електронів і дірок. Крім того, електрони, захоплені активними центрами Mn^{3+} , можуть переходити до адсорбованого кисню O_2 , що також перешкоджає рекомбінації електронів і дірок:



Таблиця 2 – S_{BET} для TiO_2 і ТМО зразків та константи швидкості k_d при деградації сафраніну

Каталізатор	S_{BET} , м ² /г	$k_{d1} \times 10^4$, с ⁻¹ (30 хв)	$k_{d2} \times 10^4$, с ⁻¹ (180 хв)	k_{d2}/V , с ⁻¹ м ⁻² г
-	-	0,77	0,30	-
An	113	5,82	0,82	0,007
R	15	4,99	1,7	0,113
An/Mn	149	6,14	2,32	0,016
R/Mn	6	4,53	1,63	0,272
ТМО-1	13	0,77	0,24	0,018
ТМО-2	6	3,53	1,60	0,267

Адсорбовані молекули кисню перетворюються на реакційно-активний супероксид аніон радикал кисню (O^-_2). Крім того, при захопленні поверхневими гідроксильними групами фотоіндукованих дірок утворюються фотоактивні гідроксил радикали (HO^\cdot). Таким чином, відбувається ефективне просторове розділення фотогенерованих електронів і дірок. Однак, коли вміст домішкового Mn в діоксиді титану зростає, то катіони Mn^{2+} можуть перетворюватись на центри рекомбінації електронів і дірок, внаслідок чого фотоактивність таких зразків зменшується. Крім цього, домішкові атоми при їх високій концентрації на поверхні частинок напівпровідника можуть створювати ефект фільтрування чи відбивання УФ опромінення, що уповільнює швидкість фотореакції.

Для досліджених нами зразків швидкість реакції фотокаталітичного розкладу сафраніну протягом перших 30 хвилин опромінювання зменшувалась у ряду: An/Mn : An : R : R/Mn : ТМО-2 (таблиця 2). Після наступних 60 хвилин УФ опромінення найбільшу ступінь розкладання сафраніну було зареєстровано для зразків An/Mn та R/Mn (85 % і 75 %, відповідно). В присутності ТМО-2 розклад сафраніну сягав 80 % протягом 180 хвилин процесу. Високу фотокаталітичну активність цих зразків можна пояснити особливостями їх фазового складу, високим ступенем кристалічності (менш дефектною структурою), оптимальним вмістом іонів марганцю та сильним поглинанням світла в дослідженому нами УФ діапазоні. Всі ці фактори призводять до зменшення вкладу рекомбінації електронів і дірок в процесі фотокаталізу та збільшення реакційної здатності досліджених титано-марганцевих оксидів.

4. ВИСНОВКИ

В роботі представлено результати досліджень оптичних та фотокаталітичних властивостей синтезованих титано-марганцевих мішаних (ТМО) з різним вмістом Mn (13 ÷ 16 % ат.). Зразки ТМО синтезовано методом хімічного осадження гідроксиду марганцю на полікристалічні частинки чистого TiO₂ (рутилу чи анатазу) з подальшою термічною обробкою при температурах 300, 850, 900 та 1000 °С. Для порівняння було досліджено чисті зразки рутилу та анатазу, а також анатазу та рутилу, модифікованих іонами Mn²⁺.

Показано, що синтезовані мішані оксиди являють собою полідисперсні матеріали та містять кристалічні фази TiO₂, Mn₂O₃ і MnTiO₃. Спектри поглинання в УФ і видимому діапазоні свідчать про те, що присутність Mn₂O₃ MnTiO₃ призводить до підсилення поглинання поблизу краю поглинання (2,5 ÷ 3,0 eV) і значного червоного зсуву краю поглинання (на ~ 0,5 eV).

Досліджено фотокаталітичну активність всіх синтезованих зразків в реакції фоторозкладу органічного барвника сафраніну під дією УФ опромінення. Показано, що велика кількість структурних дефектів та слабе поглинання в УФ діапазоні поблизу максимуму випромінювання ртутної лампи (4,88 eV) може пояснити низьку фотоактивність зразку ТМО, синтезованого на основі анатазу (ТМО-1). У той же час, зареєстровано високу фотоактивність зразків анатазу і рутилу, поверхня яких була модифікована іонами Mn²⁺, так саме, як і зразку ТМО, синтезованого на основі рутилу (ТМО-2). Зроблено висновок, що мішані титано-марганцеві оксиди можуть бути перспективними фотокаталізаторами в реакціях розкладання органічних забруднювачів у воді під дією УФ та видимого світла.

Роботу виконано за програмою НАН України «Нанофізика і наноелектроніка» (проект No. ВЦ-138).

TITANIUM-MANGANESE OXIDES. OPTICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

L. Kernazhitsky¹, V. Shymanovska¹, T. Gavrilko¹, G. Puchkovska¹, V. Naumov¹, T. Khalyavka², V. Kshnyakin³, V. Chernyakh⁴, J. Baran⁵

¹ Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
46, Nauki Prosp., 03028, Kyiv, Ukraine
E-mail: puchkov@iop.kiev.ua

² Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, Gen. Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine

³ Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov Str., 40007, Sumy, Ukraine

⁴ Taras Shevchenko National University,
2/5, Acad. Glushkov Prosp., 03122, Kiev, Ukraine

⁵ Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS,
50-950, Wroclaw, Poland

Nanocrystalline titanium-manganese mixed oxides (TMO) with the Mn content of 13 ÷ 16 % at. were first synthesized by manganese hydroxide precipitation on anatase or rutile particles. The structure, morphology and chemical composition of the samples were characterized using XRD and XRF methods showing that the synthesized mixed

oxides are the polydisperse materials of different phase composition containing TiO_2 , Mn_2O_3 and MnTiO_3 . The phase transformations and structure defects of the prepared compounds were characterized by FTIR, FT-FIR, FT-Raman spectroscopies. UV-VIS absorption spectra were investigated in 2,4 ÷ 6,0 eV region, and it was revealed that the presence of manganese oxides results in absorption increase and significant red shift of the TMO absorption edge in comparison with pure TiO_2 . Photocatalytic activity of pure TiO_2 , Mn^{2+} -doped TiO_2 and TMO during the photocatalytic decomposition of the safranin dye under UV irradiation was studied. A great improvement of photocatalytic activity is registered for Mn^{2+} -doped TiO_2 (anatase and rutile), and rutile-based TMO sample.

Keywords: TITANIUM-MANGANESE OXIDES, OPTICAL PROPERTIES, PHOTOCATALYSIS, SAFRANINE.

ТИТАНО-МАРГАНЦЕВЫЕ ОКСИДЫ. ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Л. Кернажицкий¹, В. Шимановская¹, Т. Гаврилко¹, Г. Пучковская¹, В. Наумов¹, Т. Халявка², В. Кшнякин³, В. Черняк⁴, Я. Баран⁵

¹ Институт физики НАН Украины,
пр. Науки 46, 03028 Киев, Украина
E-mail: puchkov@iop.kiev.ua

² Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
пр. Генерала Наумова 13, 03164 Киев, Украина

³ Сумский государственный педагогический университет им. А.С.Макаренко,
ул. Роменская 87, 40002, Сумы, Украина

⁴ Национальный Университет им. Тараса Шевченко,
пр. Глушкова 2/5, 03122 Киев, Украина

⁵ Институт низких температур и структурных исследований ПАН,
50-950 Вроцлав, Польша

Методом осаждения гидроксида марганца на частицах анатаза или рутила синтезированы смешанные титано-марганцевые оксиды (ТМО) с содержанием Mn 13 ÷ 16 %ат. Проведено комплексное исследование структуры, морфологии и химического состава полученных образцов методами дифракции рентгеновских лучей (XRD) и рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Показано, что синтезированные смешанные оксиды представляют собой полидисперсные материалы различного фазового состава, содержащие TiO_2 , Mn_2O_3 и MnTiO_3 . Фазовые превращения и дефекты структуры синтезированных оксидов исследовали методами спектроскопии ИК поглощения и КРС. Спектры поглощения образцов, исследованные в УФ и видимом диапазоне (2,4 ÷ 6,0 эВ), показали, что присутствие оксидов марганца приводит к увеличению поглощения и значительному красному сдвигу края спектра поглощения в образцах ТМО по сравнению с чистым TiO_2 . Проведено тестирование образцов чистого TiO_2 , TiO_2 , допированного ионами Mn^{2+} , и ТМО в реакции фотокаталитического разложения сафранина под действием УФ излучения. Зарегистрировано значительное увеличение фотокаталитической активности для образцов TiO_2 , допированного ионами Mn^{2+} (анатаза и рутила), а также ТМО, синтезированных на основе рутила.

Ключевые слова: ТИТАНО-МАРГАНЦЕВЫЕ ОКСИДЫ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ФОТОКАТАЛИЗ, САФРАНИН.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515 (2008).
2. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid. State Ch.* **32**, 33 (2004).
3. D. Chatterjee, S. Dasgupta, *J. Photoch. Photobio. C* **6**, 186 (2005).
4. T. Lopez, P. Bosch, F. Tzompantzi, R. Gomez, J. Navarrete, E. Lopez-Salinas, M.E. Llanos, *Appl. Catal. A-Gen.* **197**, 107 (2000).
5. B. Pal, M. Sharon, G. Nogami, *Mater. Chem. Phys.* **59**, 254 (1999).
6. J. Fang, X. Bi, D. Si, Z. Jiang, W. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 8952 (2007).
7. L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, V. Naumov, V. Chernyak, T. Khalyavka, V. Kshnyakin, *Ukr. J. Phys. Opt.* **9**, 197 (2008).
8. В. Шимановская, А. Двернякова, В. Стрелко, *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы* **24**, 1188 (1988).
9. J. Parker, R. Siegel, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 943 (1990).
10. M. Grujic-Brojin, M.J. Scepanovic, Z.D. Dohcevic-Mitrovic, I. Hinic, B. Matovic, G. Stasic, Z.V. Popovic, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 1415 (2005).
11. Z.W. Chen, J.K.L. Lai, C.H. Shek, *J. Non-Cryst. Solids.* **352**, 3285 (2006).
12. Y.K. Sharma, M.K. Kharkwal, S. Uma, R. Nagarajan, *Polyhedron* **28**, 579 (2009).
13. Z.Q. Song, S.B. Wang, W. Yang, M. Li, H. Wang, H. Yan, *Mater. Sci. Eng. B* **113**, 121 (2004).
14. F. Pagnanelli, C. Sambenedetto, G. Furlani, F. Vegli'ò, L. Toroa, *J. Power Sources* **166**, 567 (2008).
15. S.P.S. Porto, P.A. Fleury, T.C. Damen, *Phys. Rev.* **154**, 522 (1967).
16. W.S. Li, Z.X. Shen, H.Y. Li, D.Z. Shen, X.W. Fan *J. Raman Spectrosc.* **32**, 862 (2001).
17. G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 723 (1999).
18. Z. Chen, S.Tan, S. Zhang, J. Wang, S. Jin, Y. Zhang, H. Sekine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 6293 (2000).
19. R.L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory* (N-Y: John Wiley & Sons: 1998).
20. G.W. Zhou, Y.S. Kang, *Mater. Sci. Eng.* **24**, 71 (2004).
21. M.I. Baraton, G. Busca, M.C. Prieto, G. Ricchiardi, V.S. Escribano *J. Solid State Chem.* **112**, 9 (1994).
22. J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, *Phys. Rev. B* **18**, 5606 (1978).
23. L. Lamaita, M.A. Peluso, J.E. Sambeth, H. Thomas, G. Mineli, P. Porta, *Catal. Today* **107-108**, 133 (2005).
24. W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffman, *J. Phys. Chem-US.* **98**, 13669 (1994).
25. N. Hosaka, T. Sekiya, C. Satoko, S. Kurita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 515 (1997).
26. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. Freeman, *Phys. Rev. B* **61**, 7459 (2000).
27. K.M. Glassford, J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **46**, 1284 (1992).
28. M. Cardona, Harbeke G., *Phys. Rev.* **137**, 1467 (1965).
29. F.M. Hossain, L. Sheppard, J. Nowotny, G.E. Murch, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1820 (2008).
30. W.B. Mi, E.Y. Jiang, H.L. Bai, *Acta. Mater.* **56**, 3511 (2008).
31. S.X. Wu, Z. Ma, Y.N. Qin, X.Z. Qi, Z.C. Liang, *Acta. Phys-Chim. Sin.* **20**, 138 (2004).
32. Y.H. Xu, H.R. Chen, Z.X. Zeng, B. Lei, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 8565 (2006).