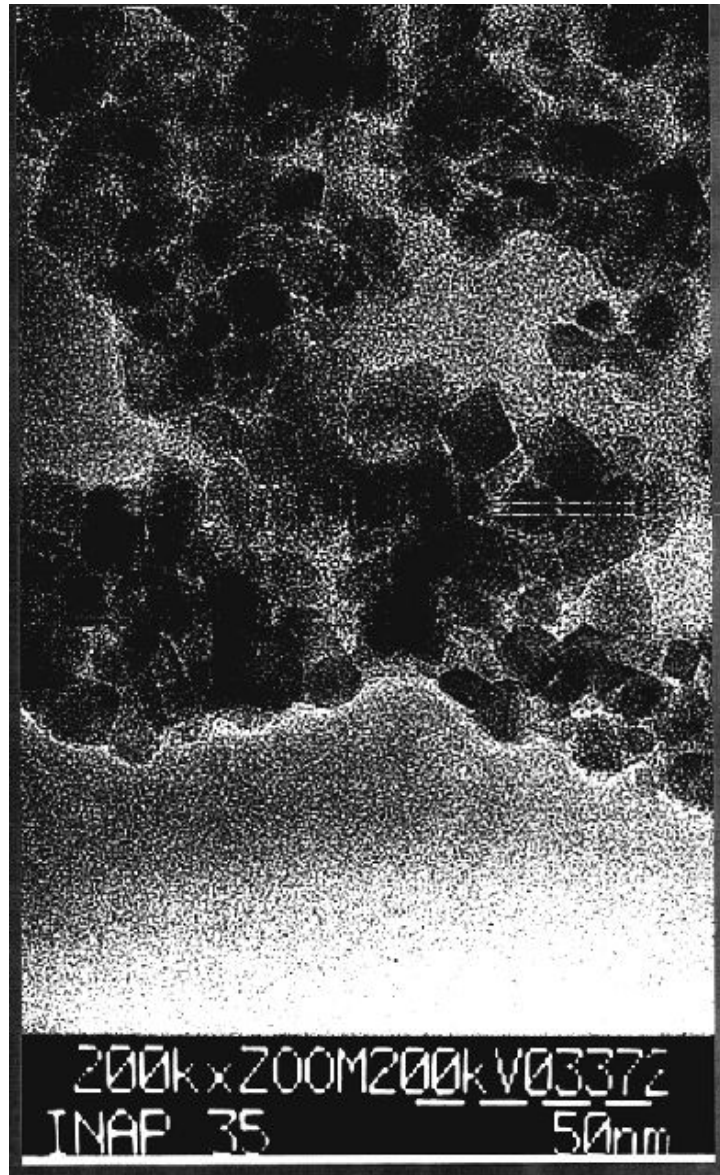


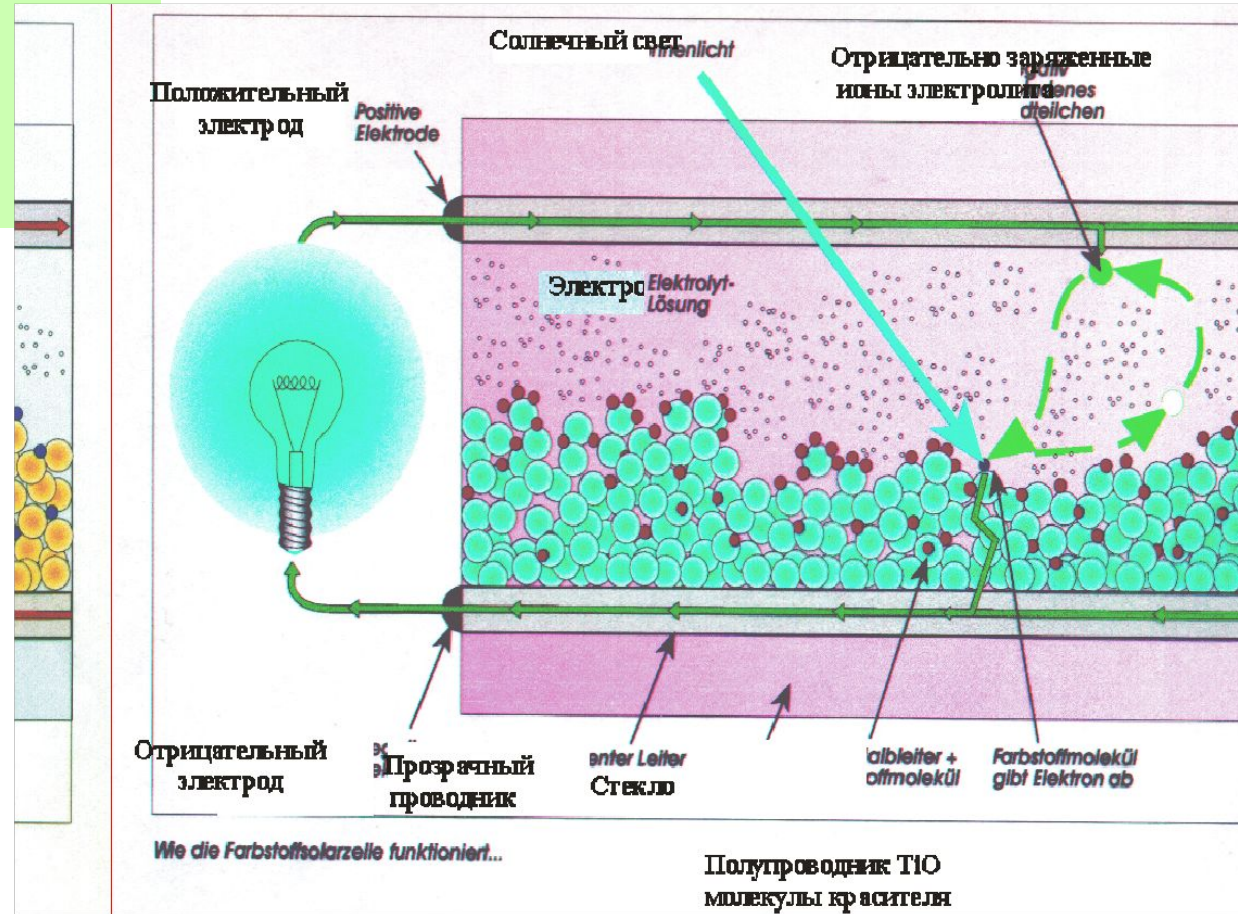
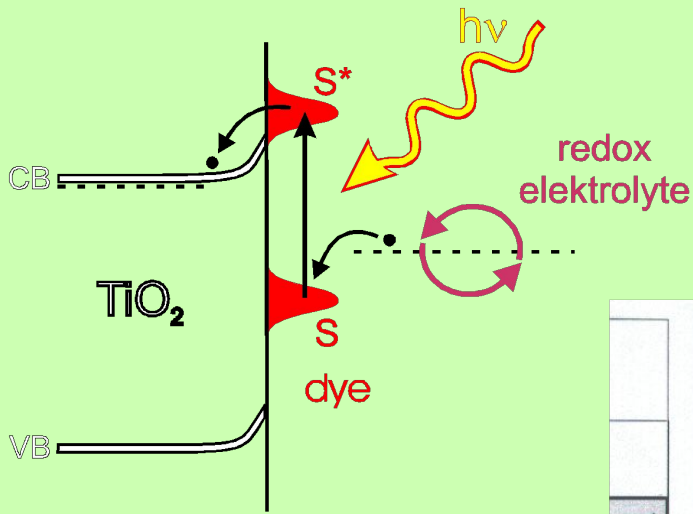
**Фотоиндуцированные реакции
спиновых центров в
нанокристаллическом диоксиде
титана, легированном углеродом
и азотом (C-TiO₂ и N-TiO₂)**

Е.А. Константинова

Нанокристаллы TiO_2

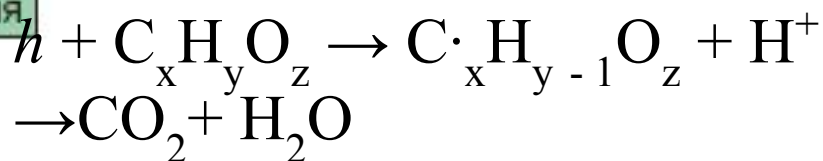
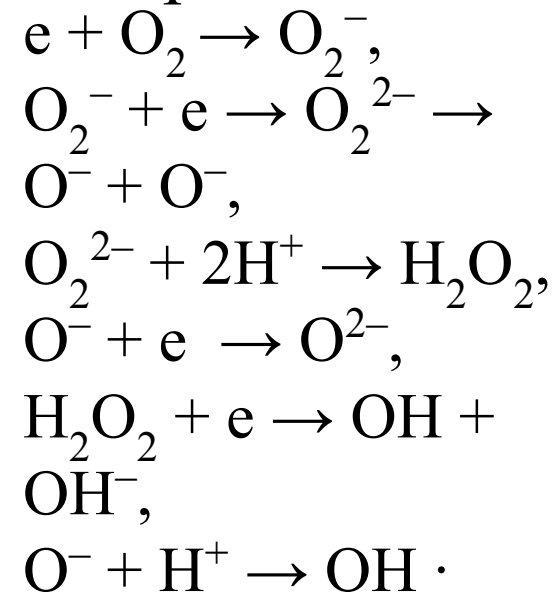
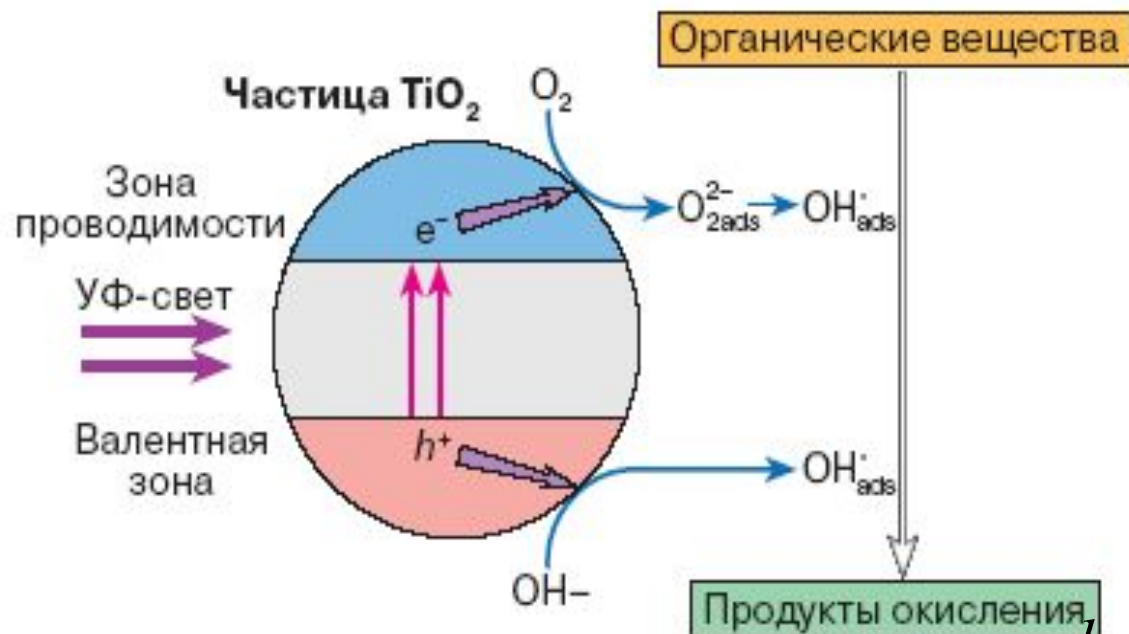


How the “Grätzel cell“ works:

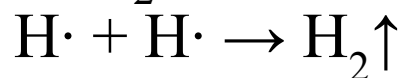
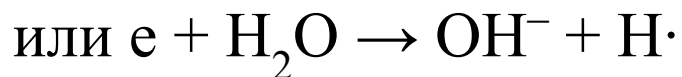
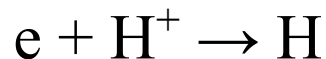


Dye-sensitized por-TiO₂ injection solarcell
 [B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737]

Принцип действия TiO2 как фотокатализатора



В водных растворах:



Эффективность фотокатализатора: квантовый выход реакции и спектр действия фотокатализатора. Квант. выход $\Phi = \eta_i \cdot \eta_r$, где η_i – доля носителей заряда, достигших поверхности, η_r – достигших поверхности и вступивших в полезную реакцию, $\eta_r = v_r / (v_{sr} + v_r)$

Практическое использование TiO_2 как фотокатализатора

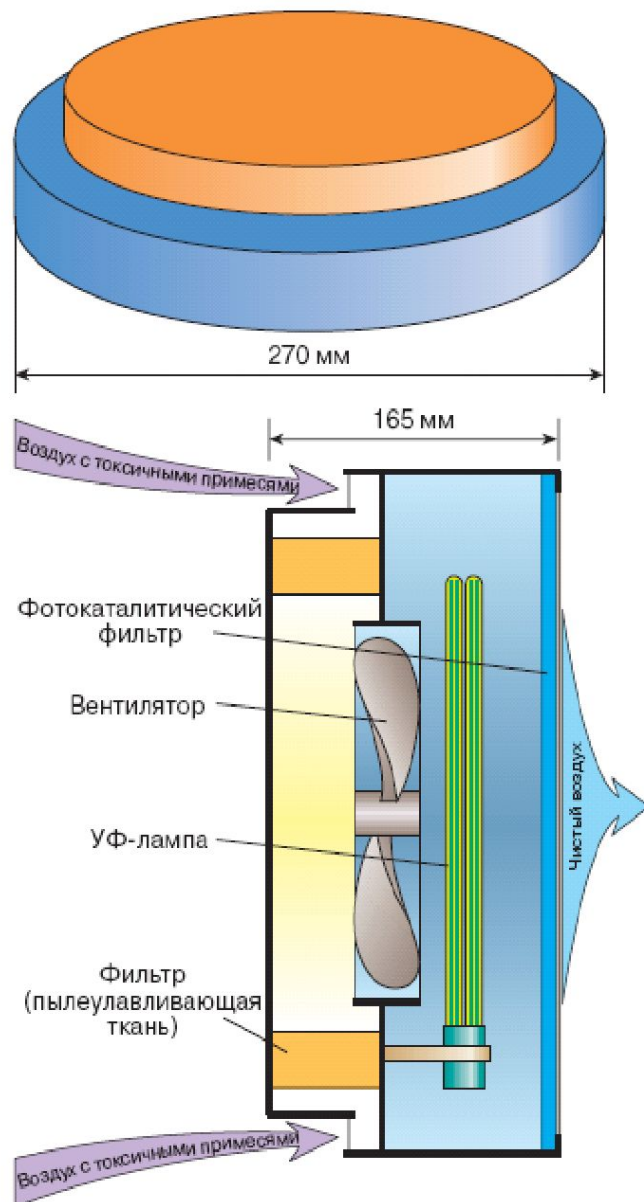


Рис. 2. Фотокаталитический очиститель воздуха

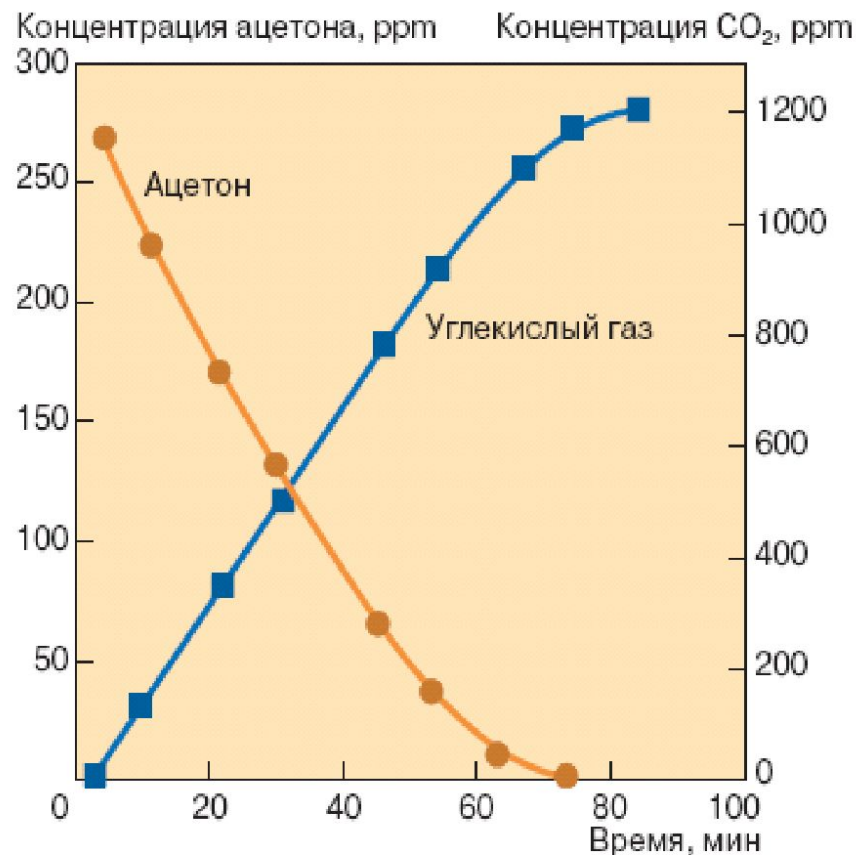
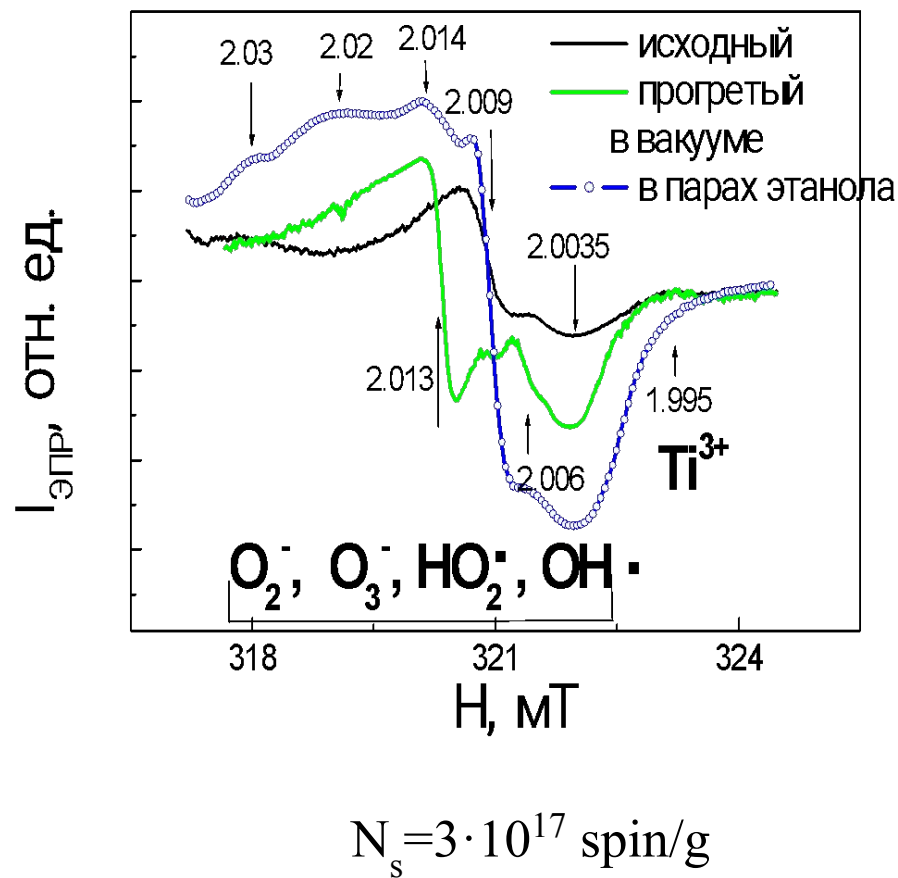
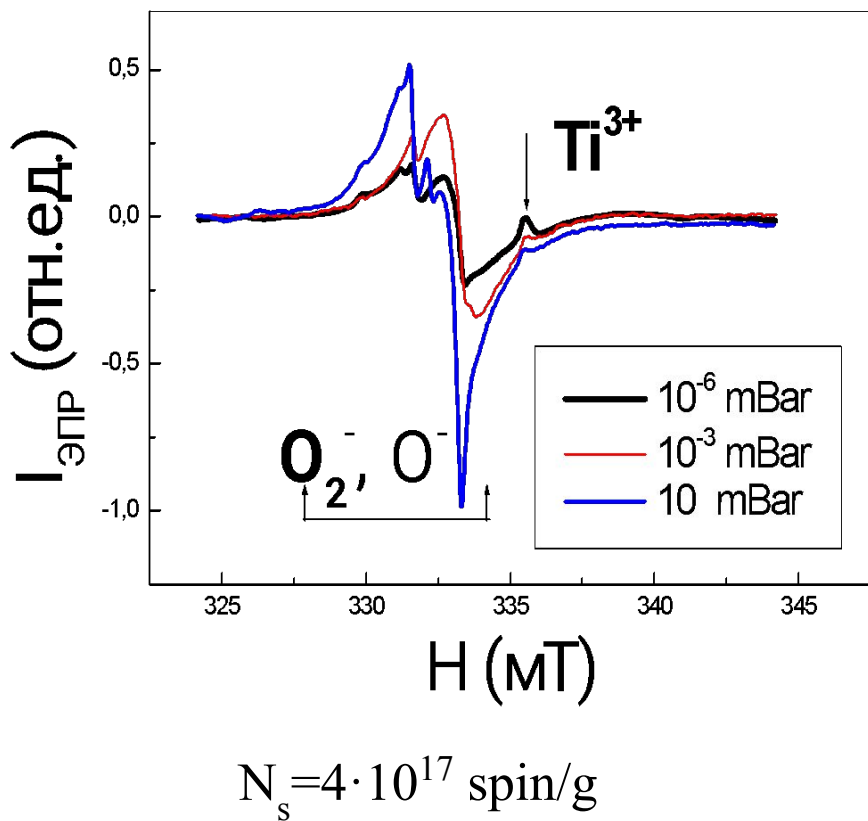


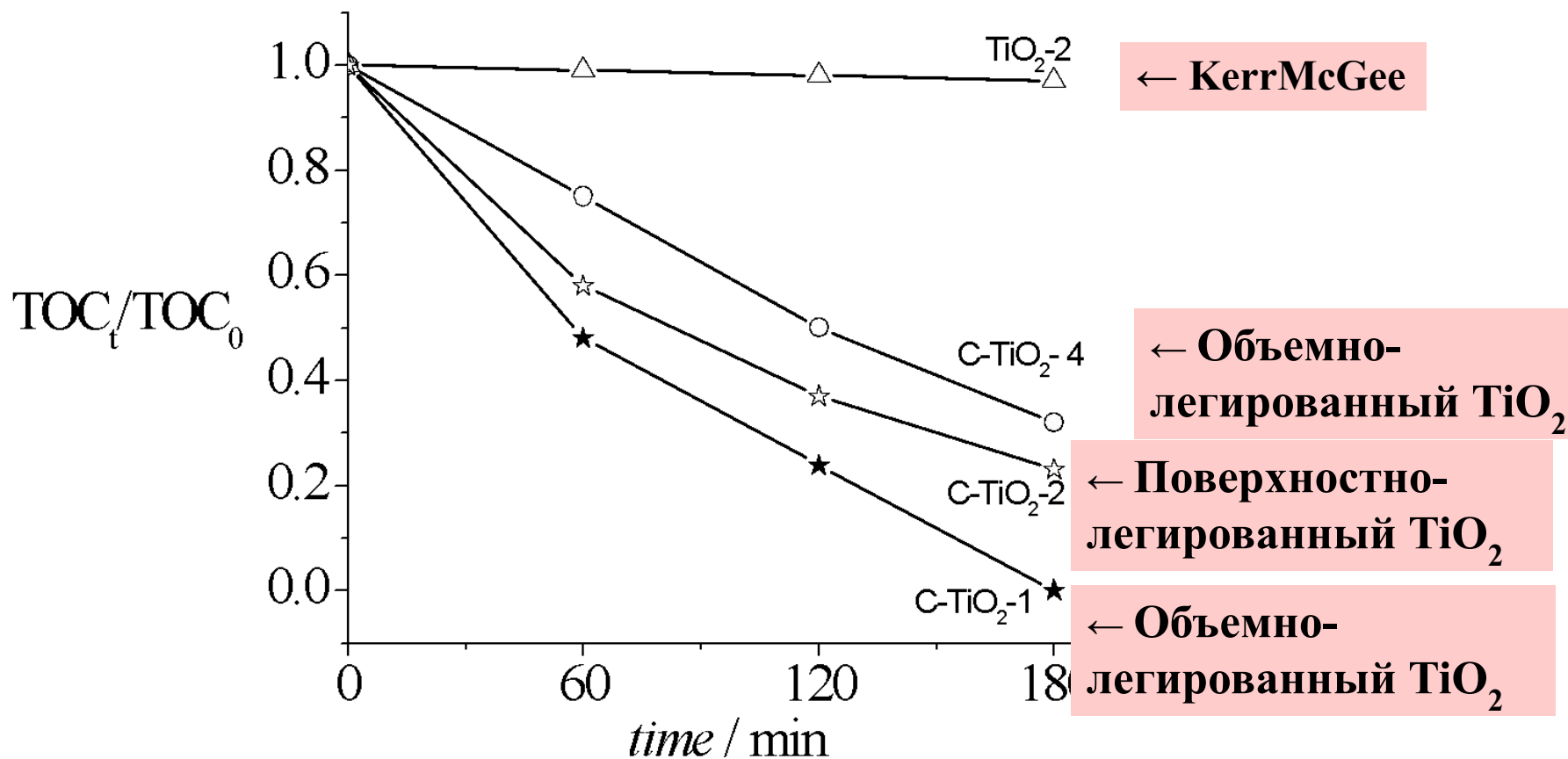
Рис. 3. Кинетические кривые исчезновения ацетона и накопления CO_2 в замкнутом объеме 190 л с фото-реактором, аналогичным изображенному на рис. 2

1. Очистка воздуха от органических примесей.
2. Очистка воды от органических примесей.
3. Самоочищающиеся зеркала и стекла.

Изменение типа и концентрации парамагнитных центров в зависимости от предварительной обработки образцов TiO_2

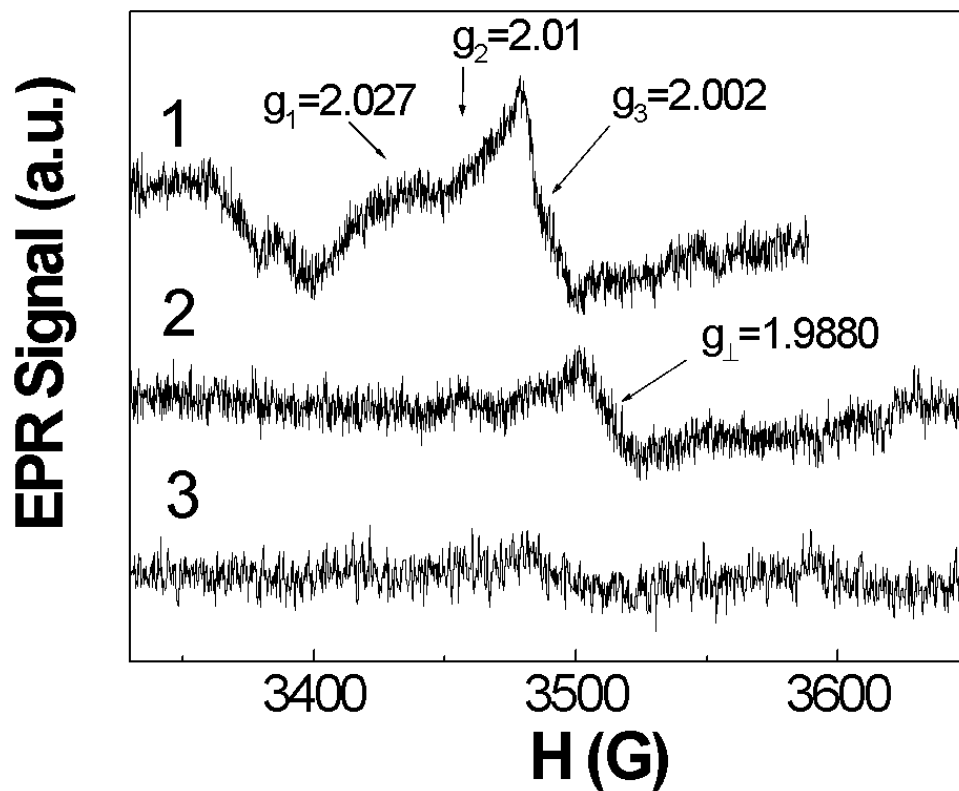


Фотоминерализация 4-хлорфенола с участием C-TiO₂



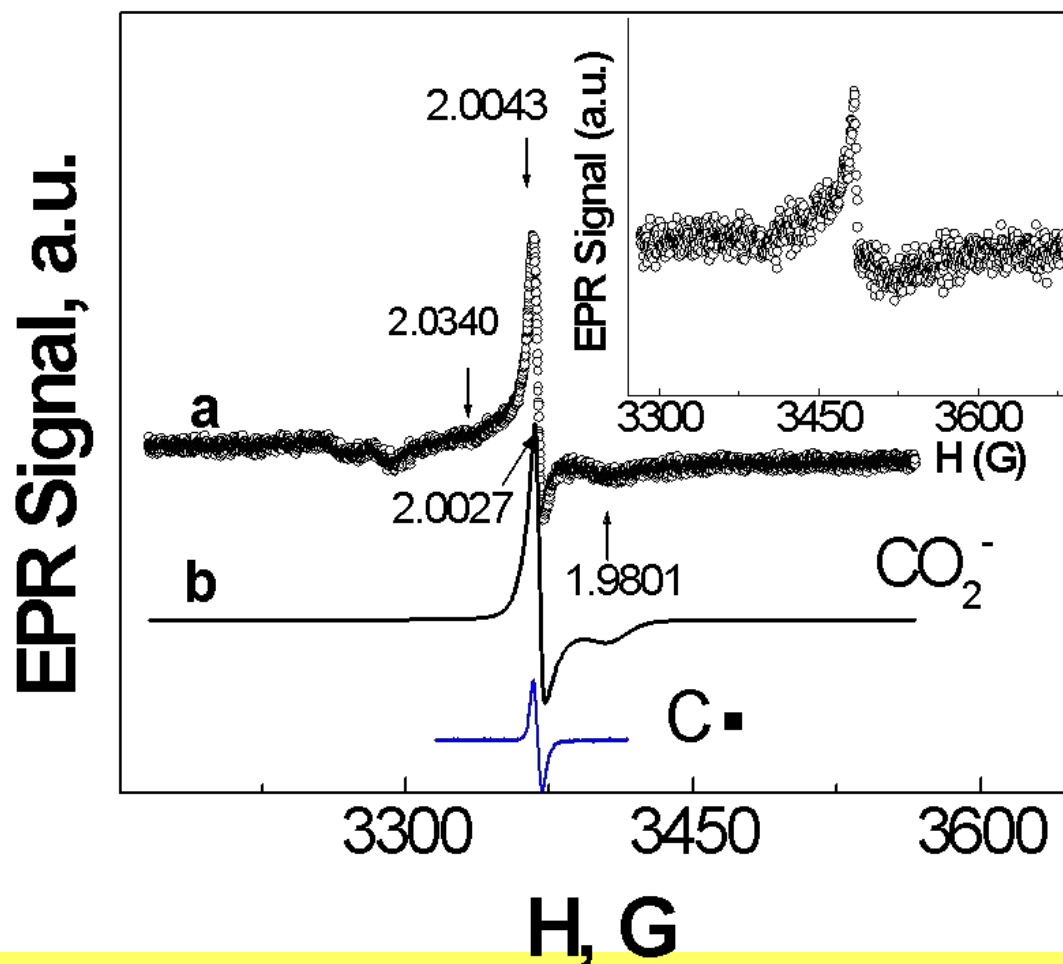
TOC - Total Organic Content

ЭПР-спектры нелегированного TiO_2



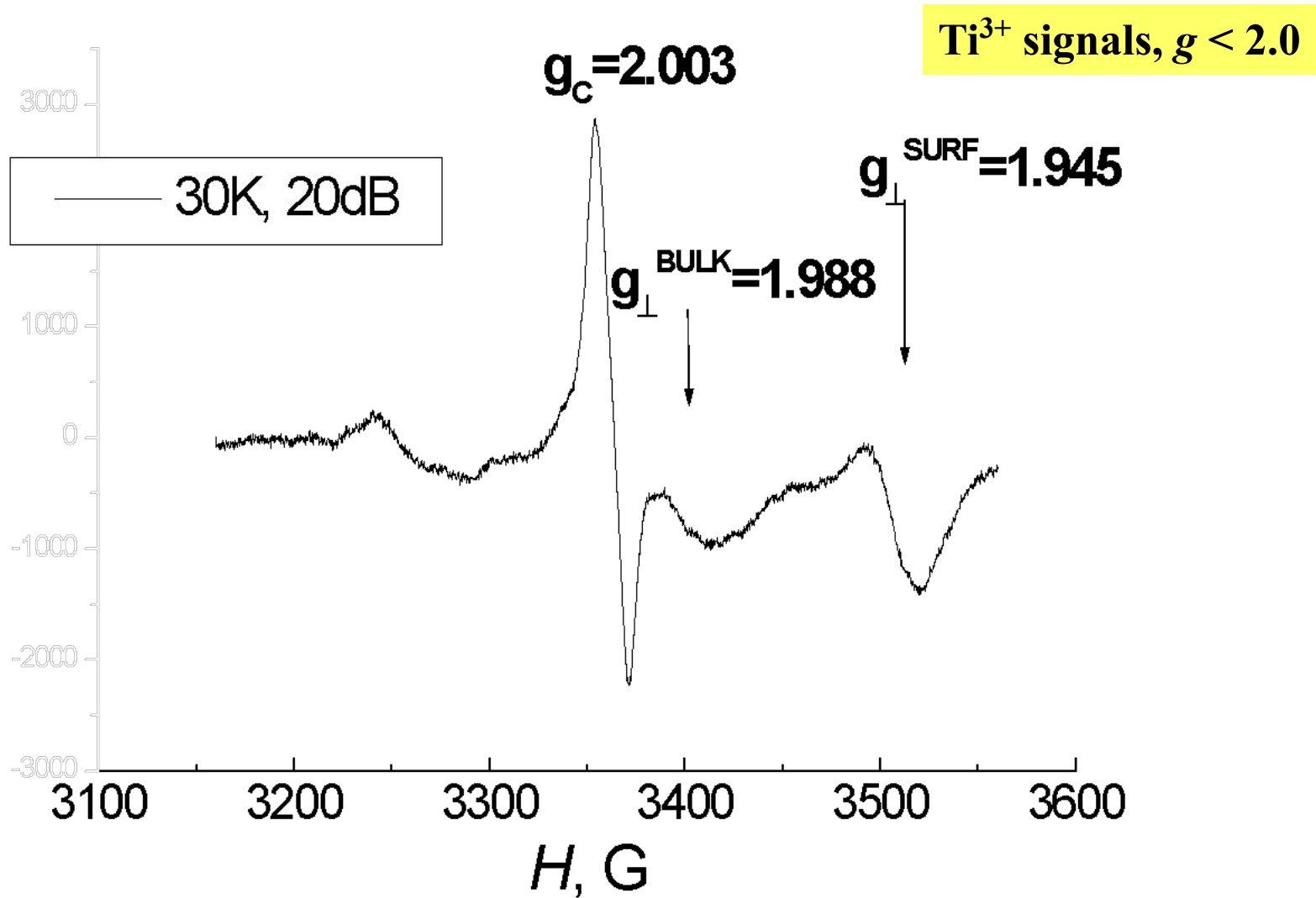
ЭПР спектры при 300 К: 1 , 2, 3 – образцы TiO_2 , синтезированные различным способом. Стрелки показывают положения g - факторов

ЭПР-спектры объемно-легированного C-TiO_2

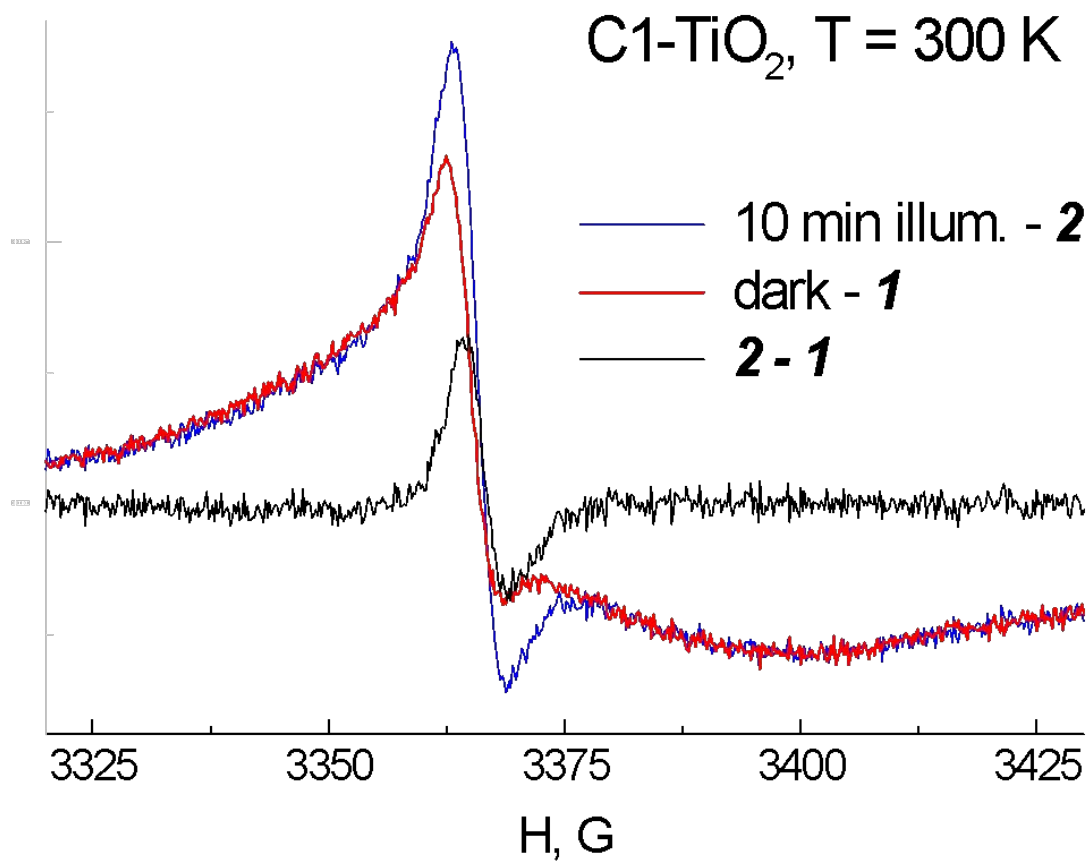


ЭПР-спектры объемно-легированного C-TiO_2 -1 при 5 К. Вставка показывает тот же образец при 300 К.

ЭПР-спектры объемно-легированного С-TiO₂

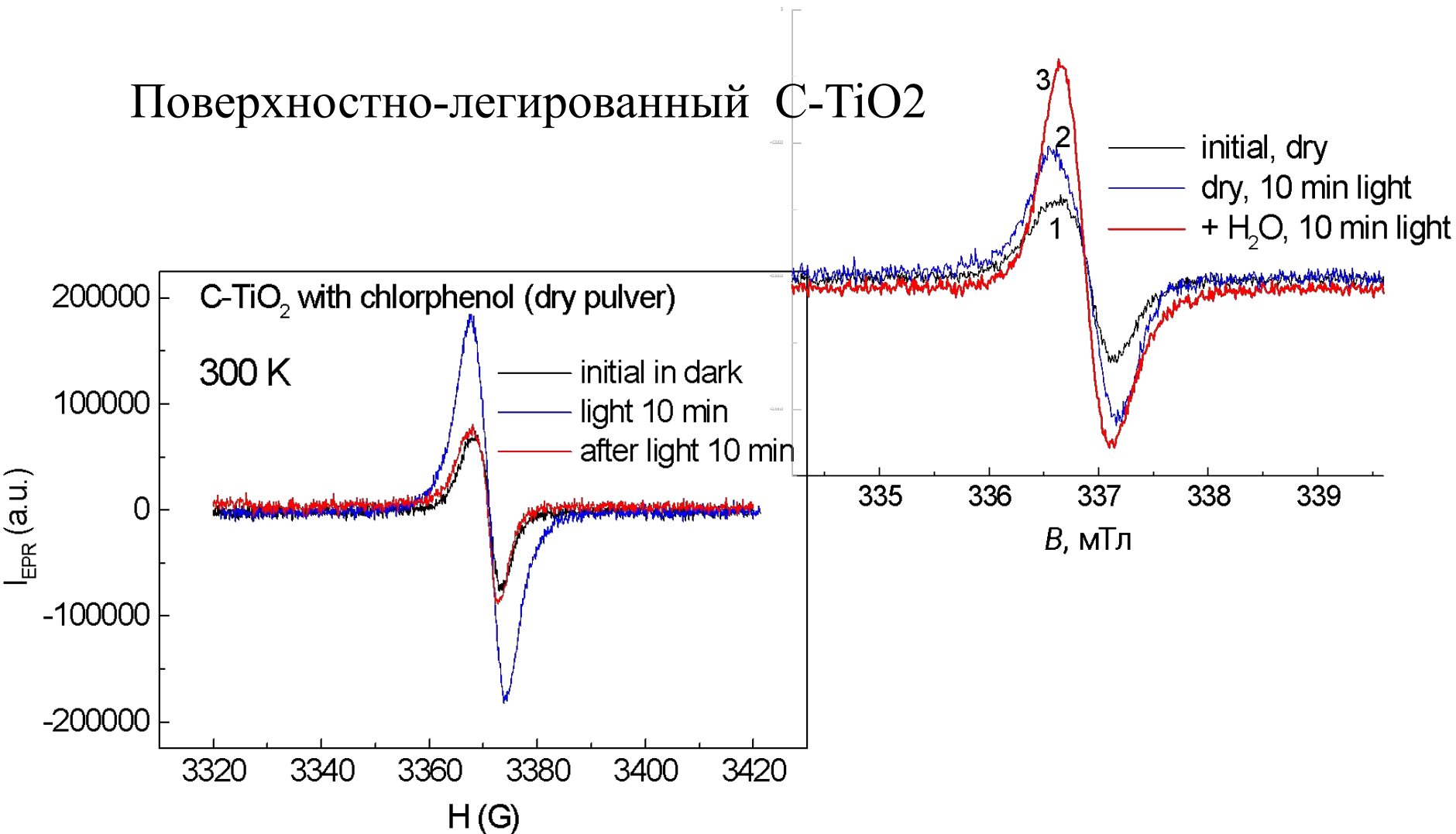


ЭПР-спектры объемно-легированного C-TiO₂



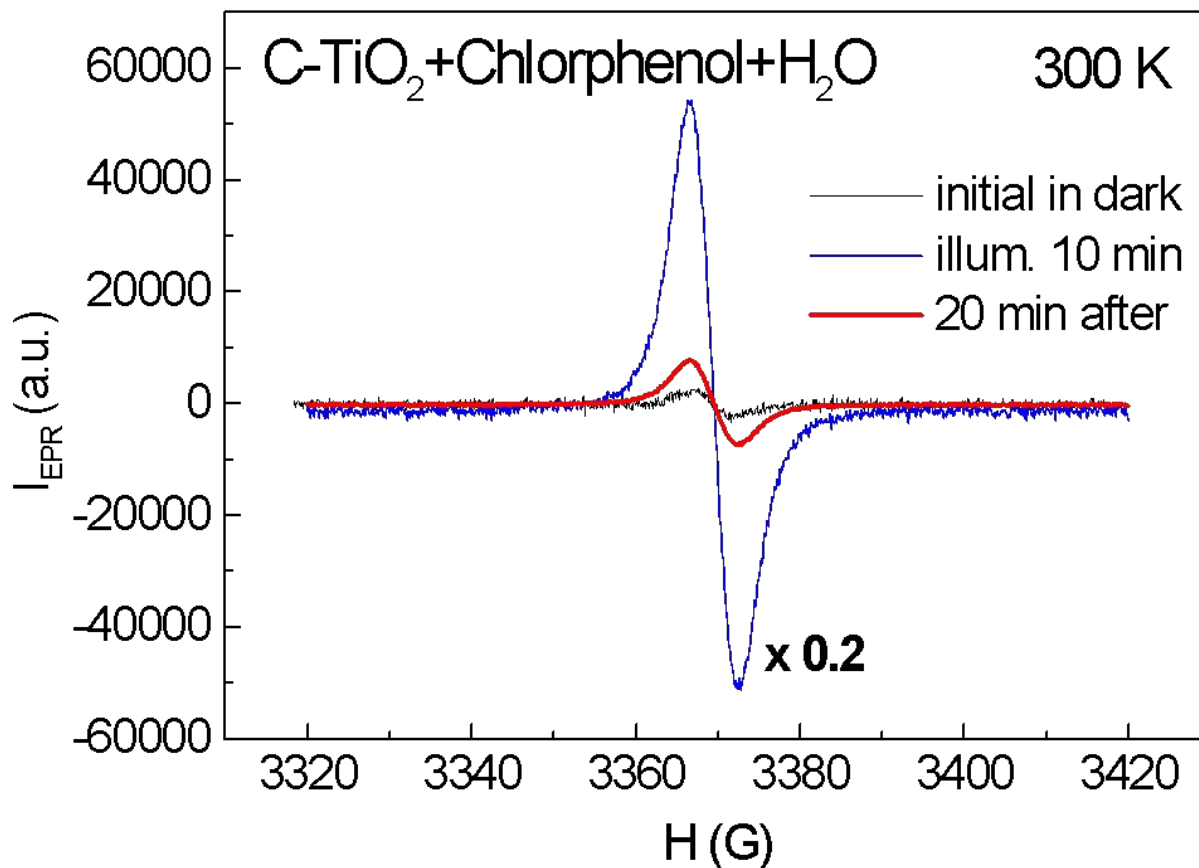
C-TiO₂ : сухой и с H₂O

Поверхностно-легированный C-TiO₂



Освещение галогеновой лампой: $h\nu > 400$ нм, $T=300^\circ\text{K}$.

Поверхностно легированный C-TiO₂ + 4-ClPh в H₂O

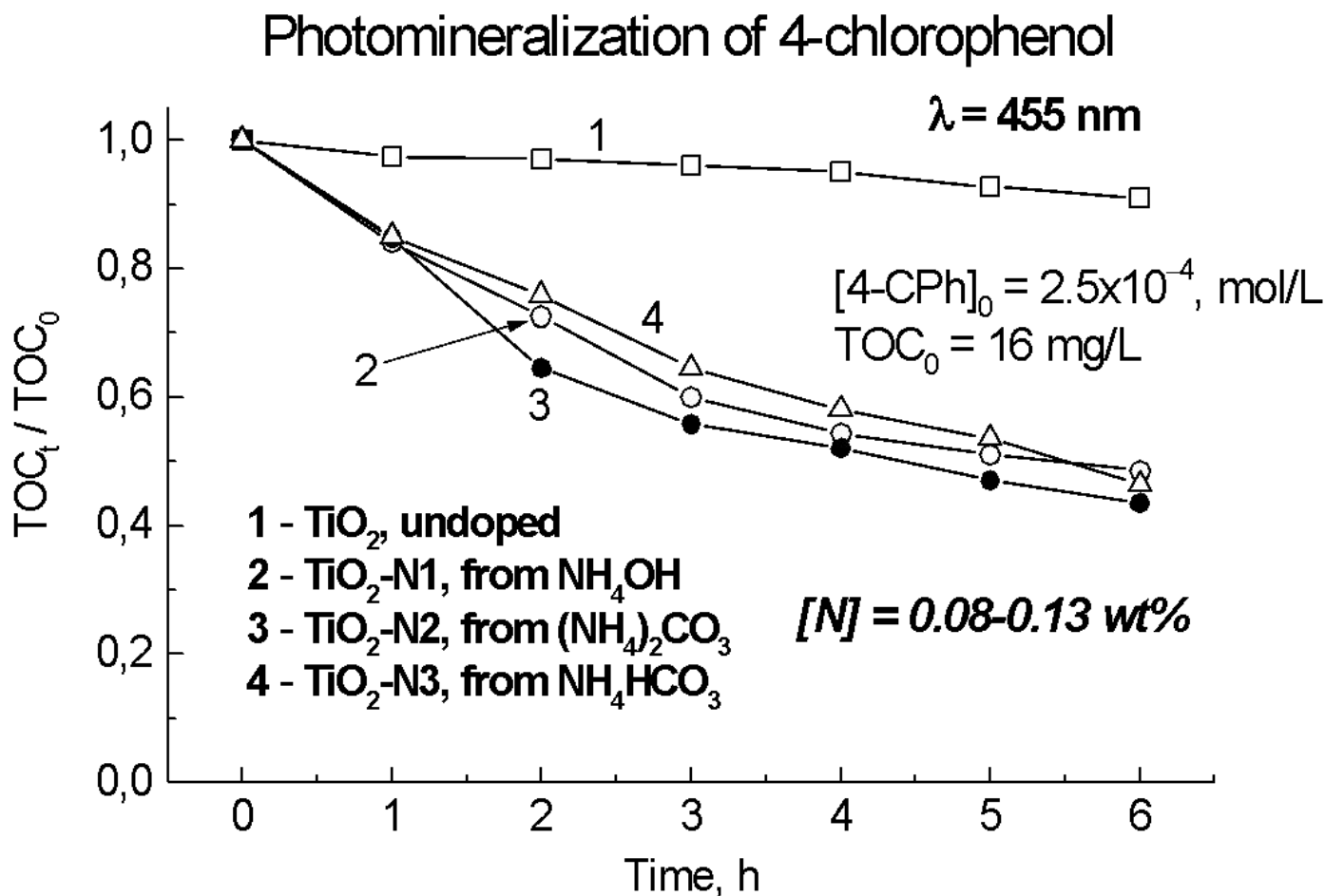


$h\nu > 400 \text{ nm}$

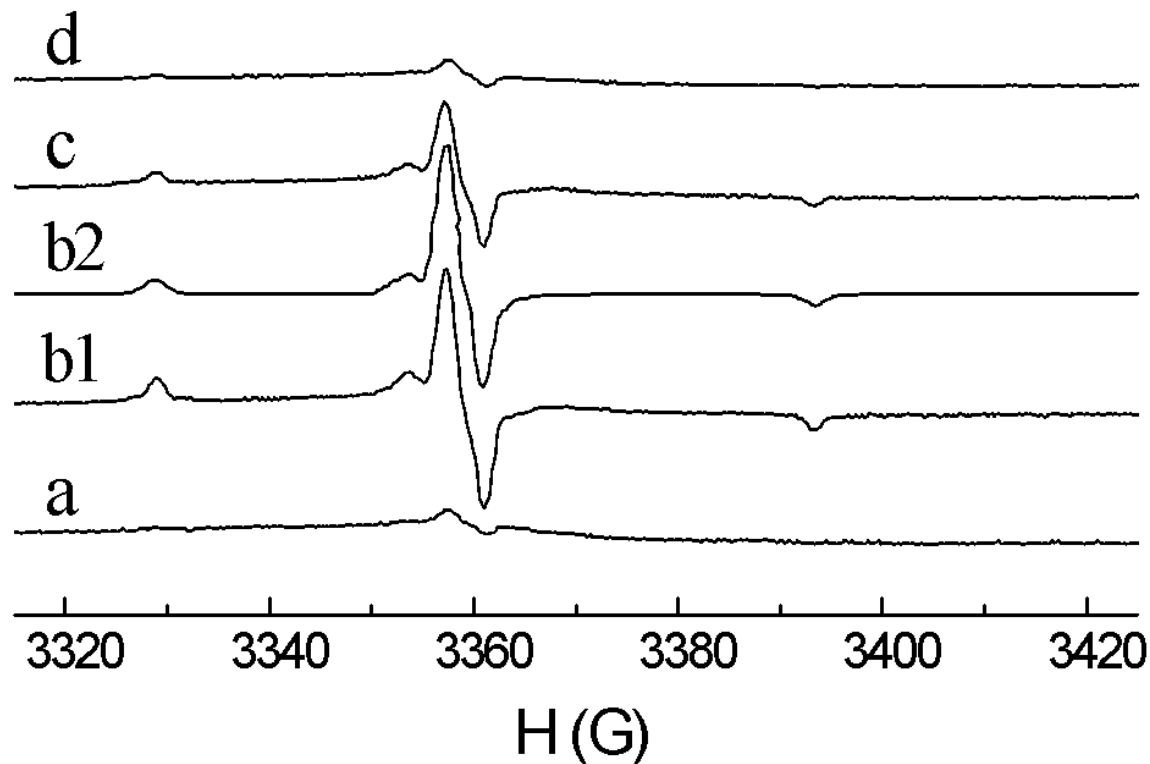
Галогеновая
лампа

Увеличение интенсивности сигнала ЭПР через 10 мин
освещения в ~50 times.

Фотоминерализация 4-хлорфенола с участием N-TiO₂

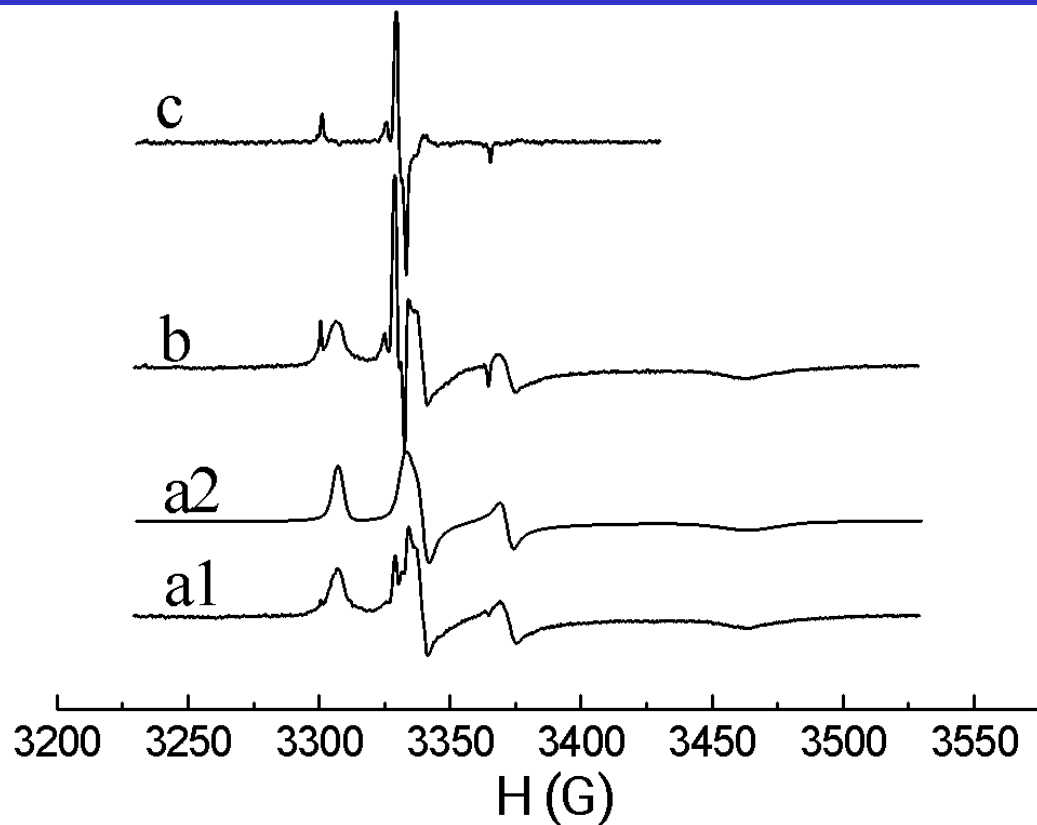


ЭПР-спектры объемно-легированного N-TiO₂ при 300 К



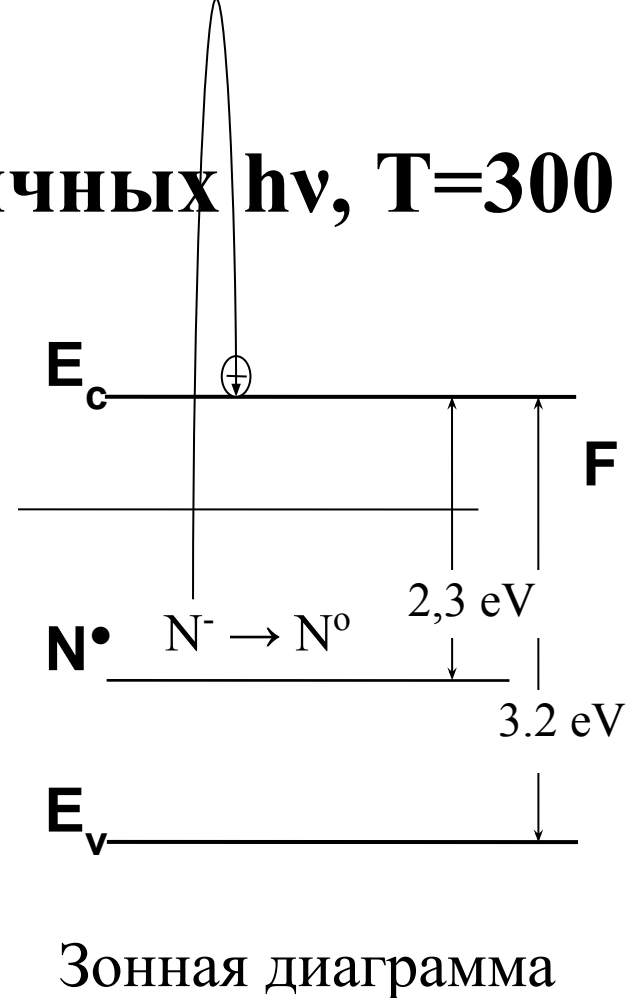
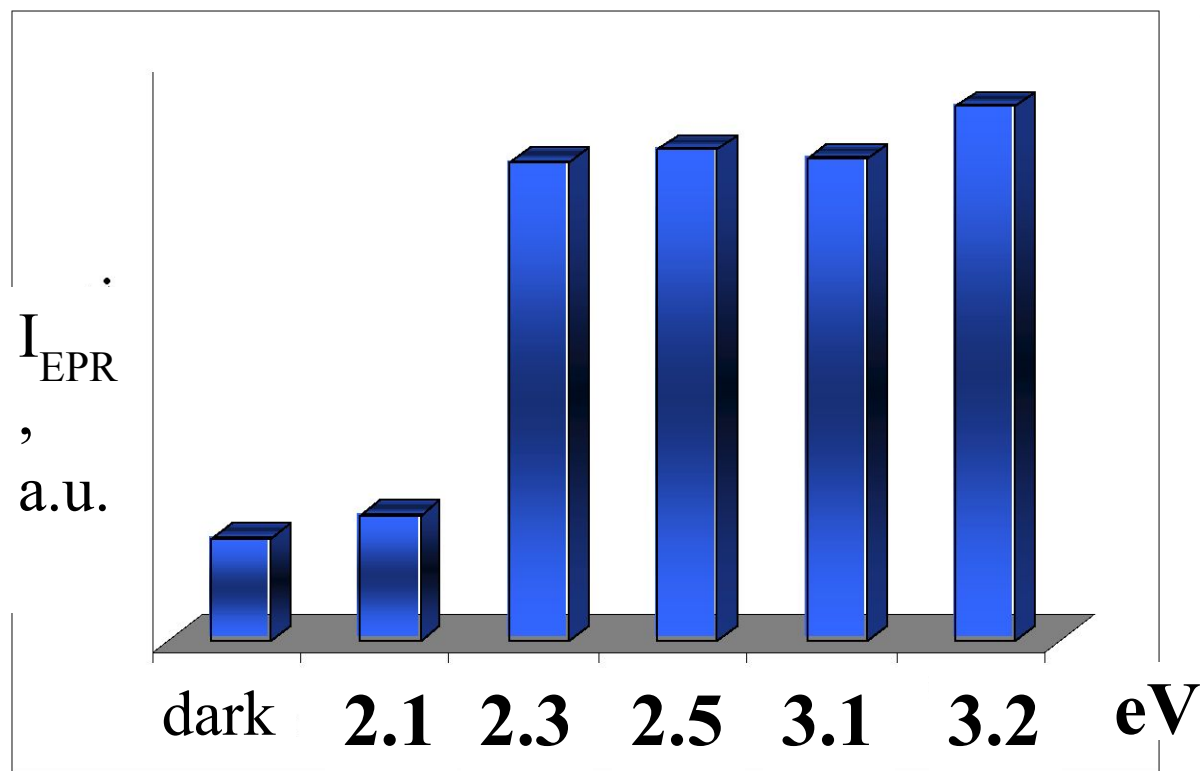
a – в темноте; *b1* – при освещении; *b2* – компьютерная симуляция *b1*;
c – через 5 мин, *d* – через 15 мин после освещения.

Влияние освещения ($400 < \lambda < 1000 \text{ нм}$) на интенсивность ЭПР сигнала N-TiO₂ при 77 К

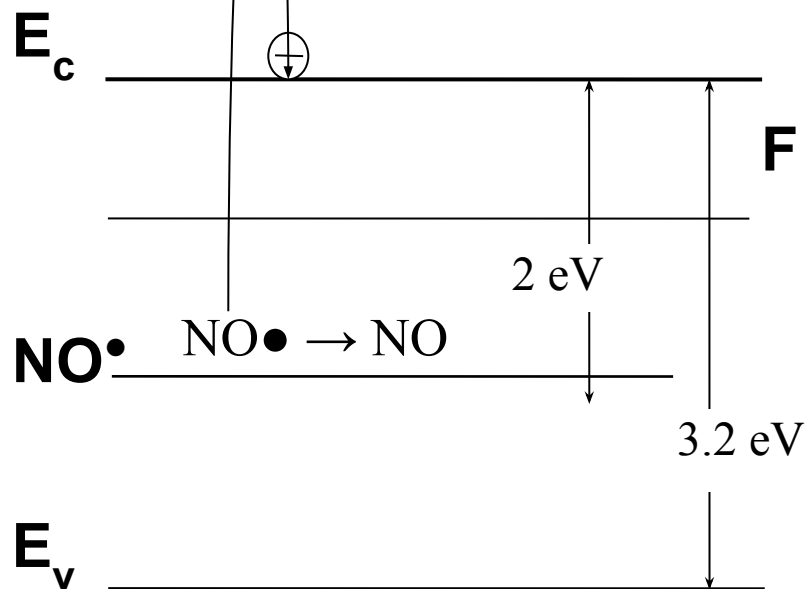
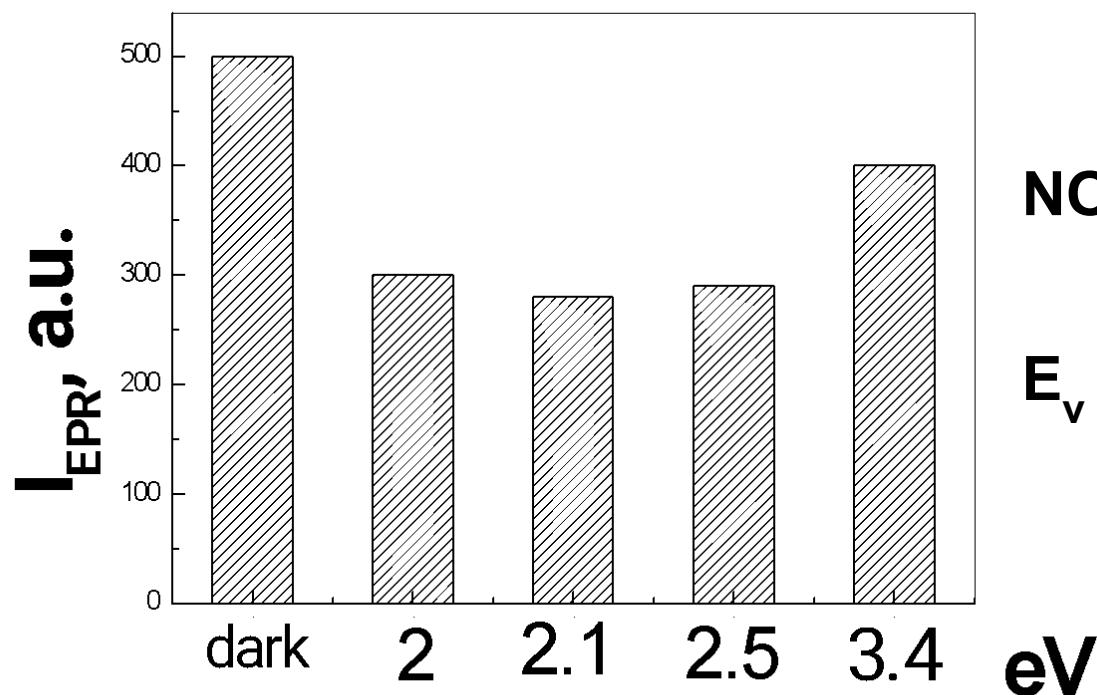


a1 - в темноте, *a2* – компьютерная симуляция *a1*,
b – при освещении,
c – результат вычитания EPR сигналов *b* and *a1*.

Освещение N-TiO₂ при различных $h\nu$, T=300 K



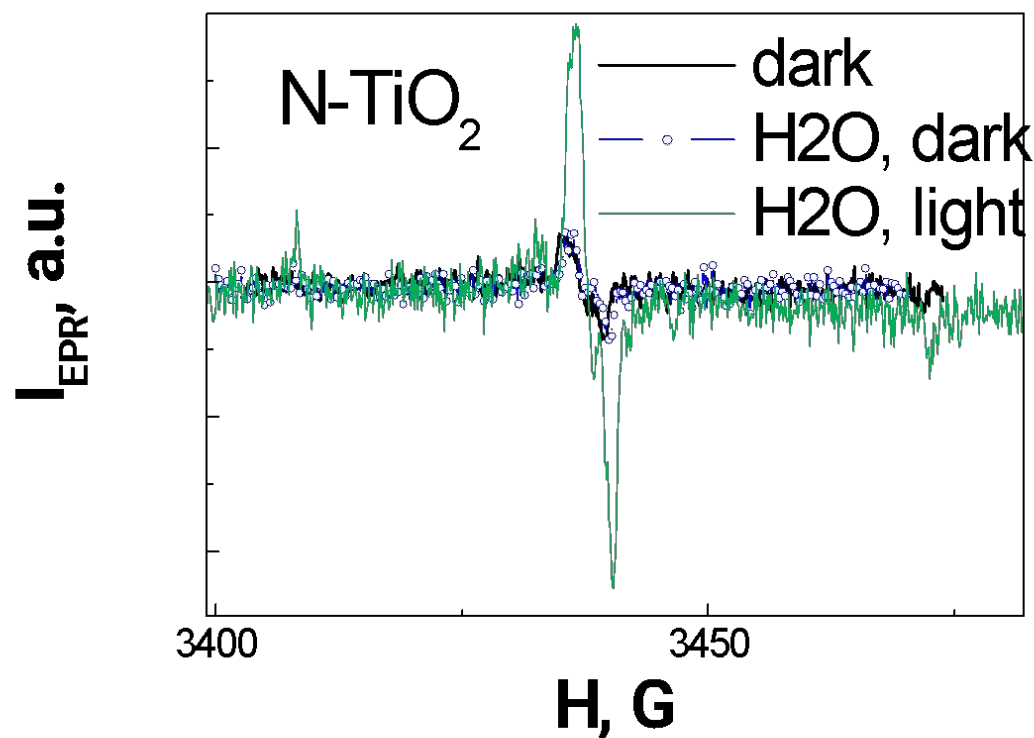
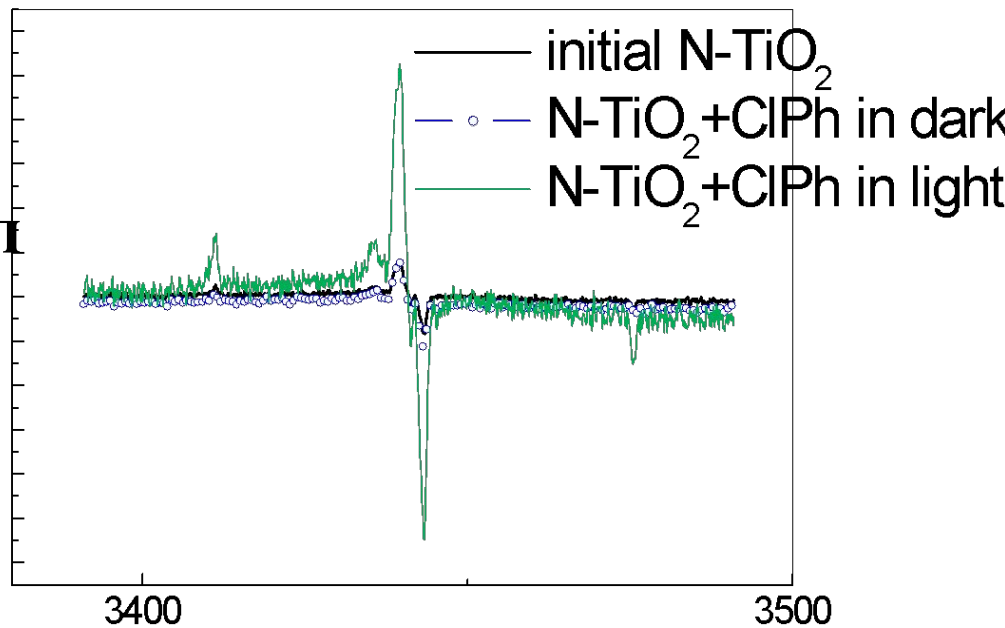
Освещение N-TiO₂ при различных $h\nu$, T=77 К



Зонная диаграмма

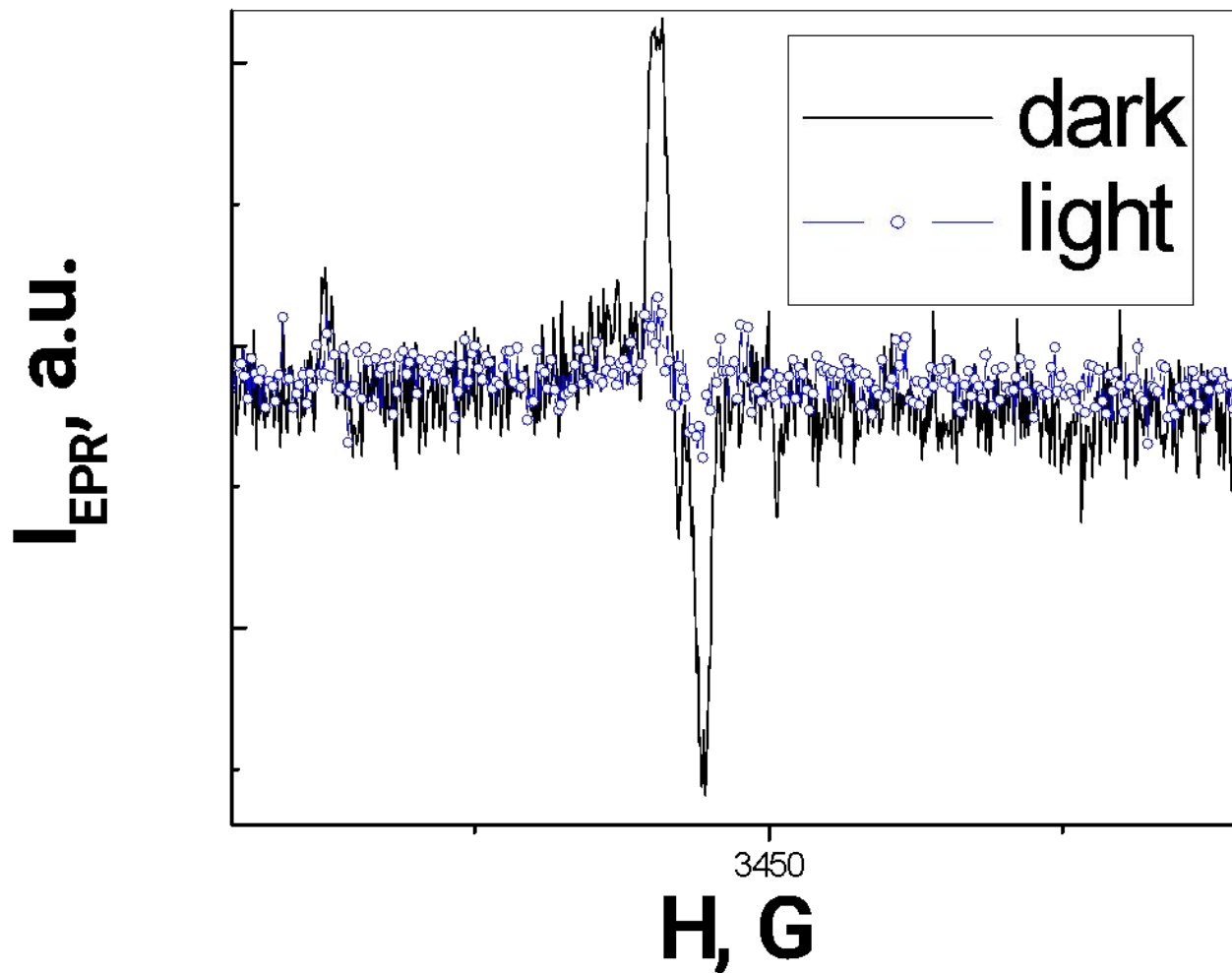
N-TiO₂: T=300 K

сухой образец + 4Хлорфенол



сухой образец + H₂O

$\text{N-TiO}_2 + 4\text{-Хлорфенол}$ в H_2O , $T=300\text{ K}$



Возможные реакции

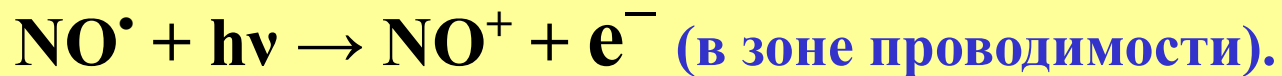
1) В случае межзонного поглощения света:



Т.е. интенсивность сигнала EPR от N^\bullet радикалов возрастает.



2) Примесное поглощение света:



3) Для $\text{N-TiO}_2 + 4$ Хлорфенол в H_2O при освещении: H_2O



Для C-TiO_2 принцип тот же самый.

ВЫВОДЫ:

- **Surface and bulk modification of nanocrystalline TiO₂ produce specific paramagnetic centers (PCs), different by their EPR spectra and spin-Hamiltonian parameters, i.e. by their nature and structure**
- **Concentration of PCs is much smaller comparing to the content of the dopant atoms. According to the comparision with photocatalytic data these PCs are involved in photochemical processes.**

Спасибо за внимание!