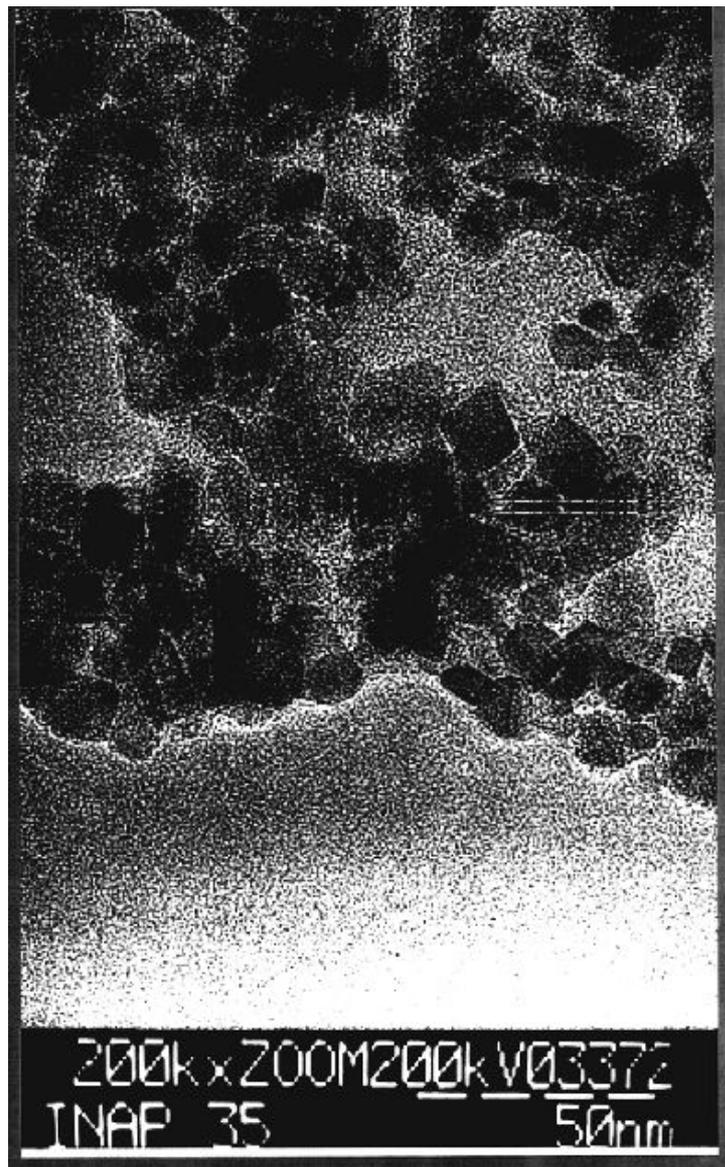


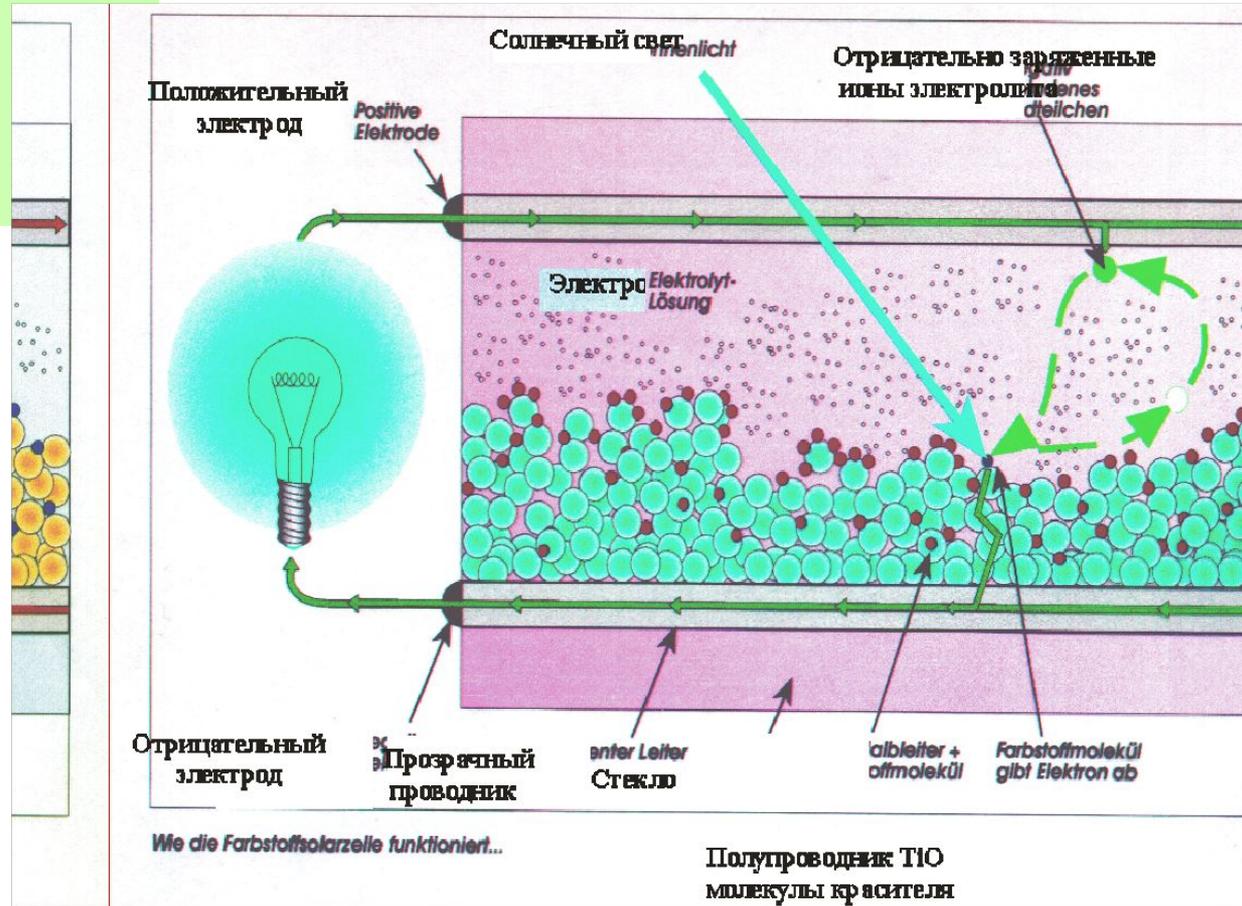
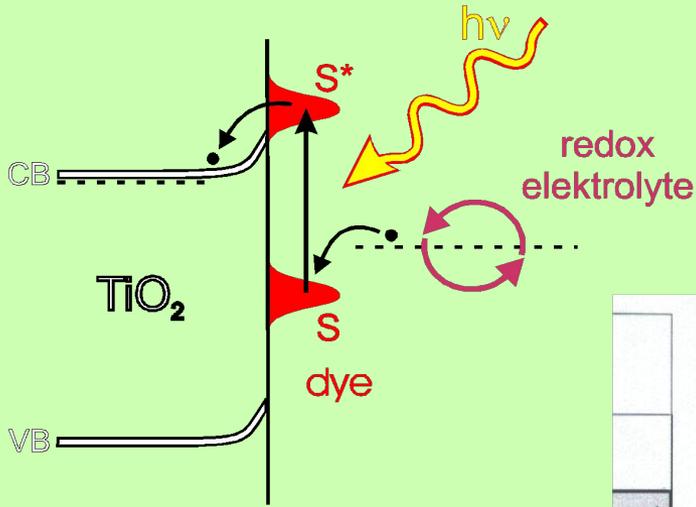
**Фотоиндуцированные реакции  
спиновых центров в  
нанокристаллическом диоксиде  
титана, легированном углеродом  
и азотом (C-TiO<sub>2</sub> и N-TiO<sub>2</sub>)**

**Е.А. Константинова**

# Нанокристаллы $\text{TiO}_2$

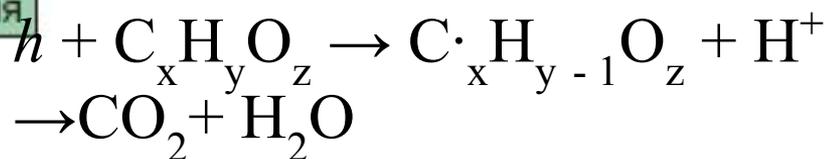
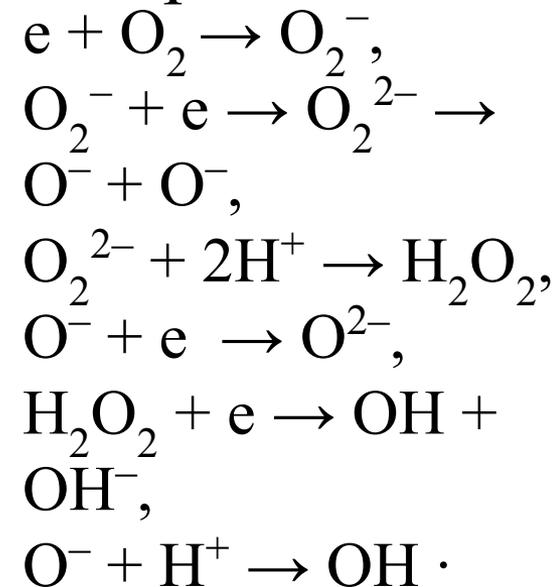
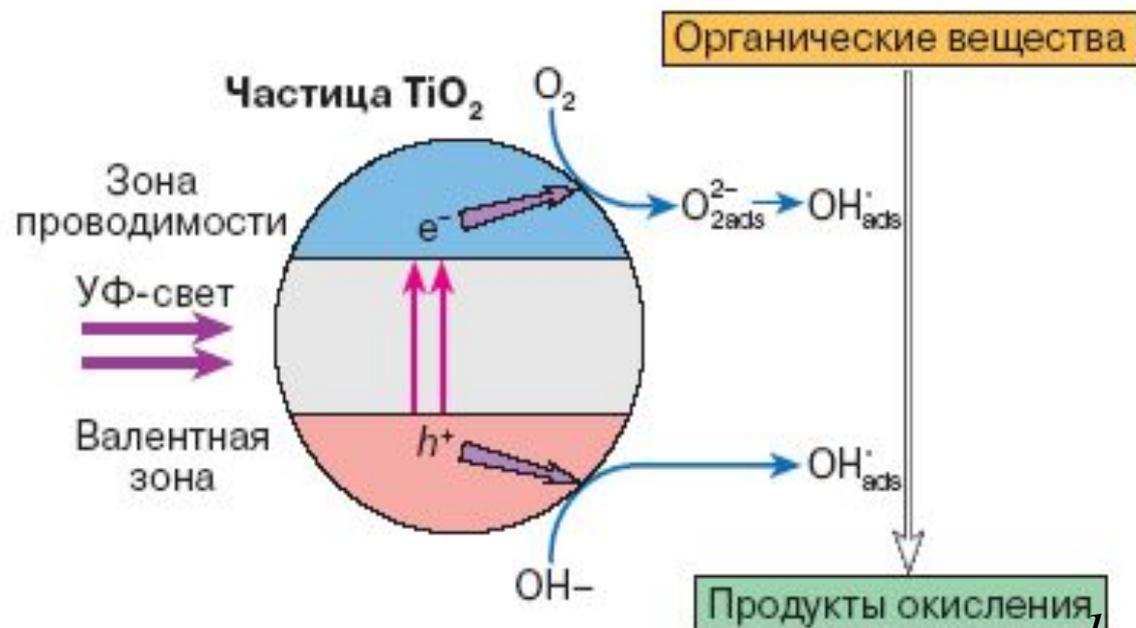


# How the “Grätzel cell“ works:

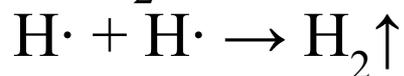
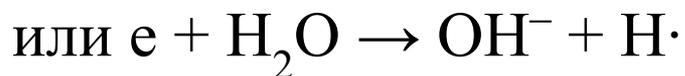


Dye-sensitized por-TiO<sub>2</sub> injection solarcell  
 [B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737]

# 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  $\eta_i$  – доля носителей заряда, достигших поверхности,  $\eta_r$  – достигших поверхности и вступивших в полезную реакцию,  $\eta_r = v_r / (v_{sr} + v_r)$

# Практическое использование $\text{TiO}_2$ как фотокатализатора

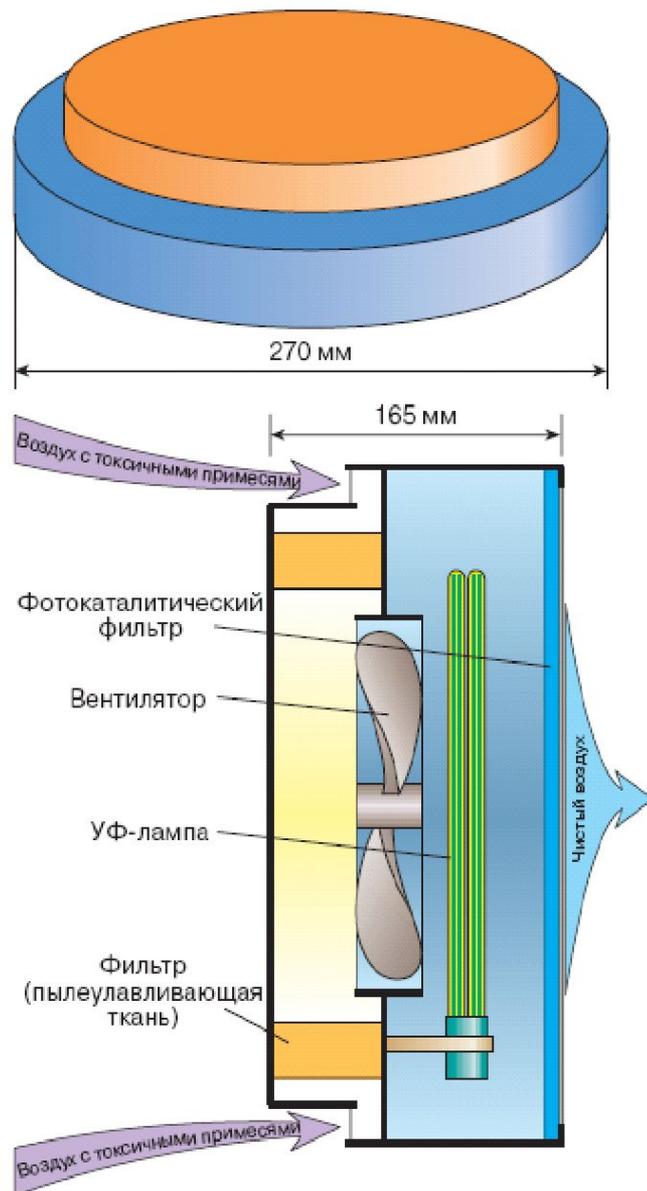


Рис. 2. Фотокаталитический очиститель воздуха

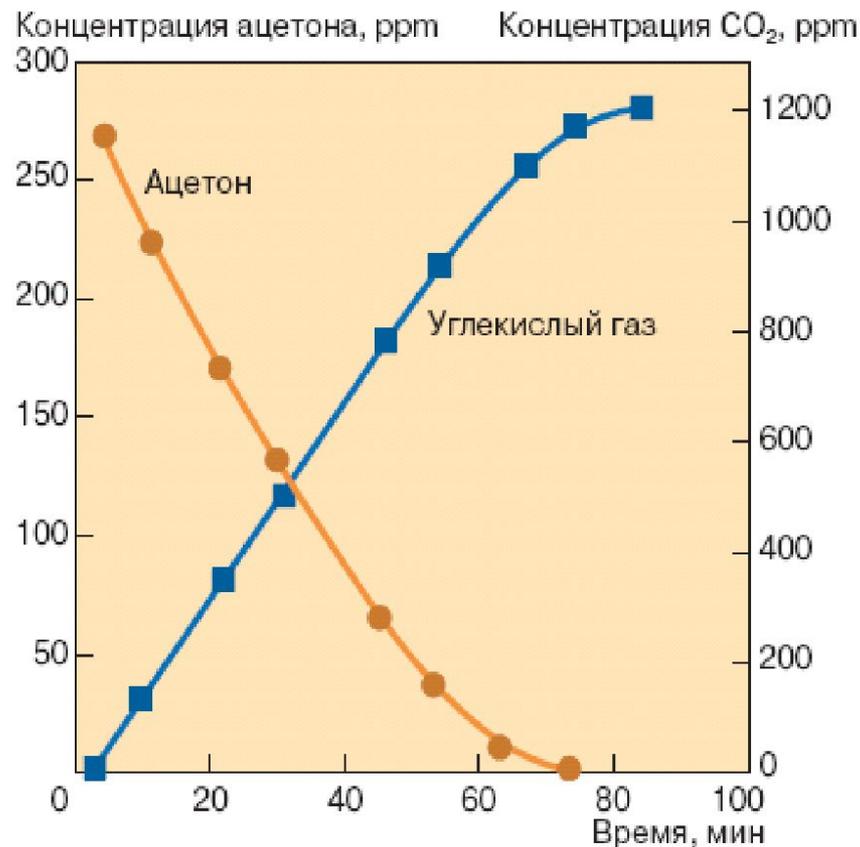
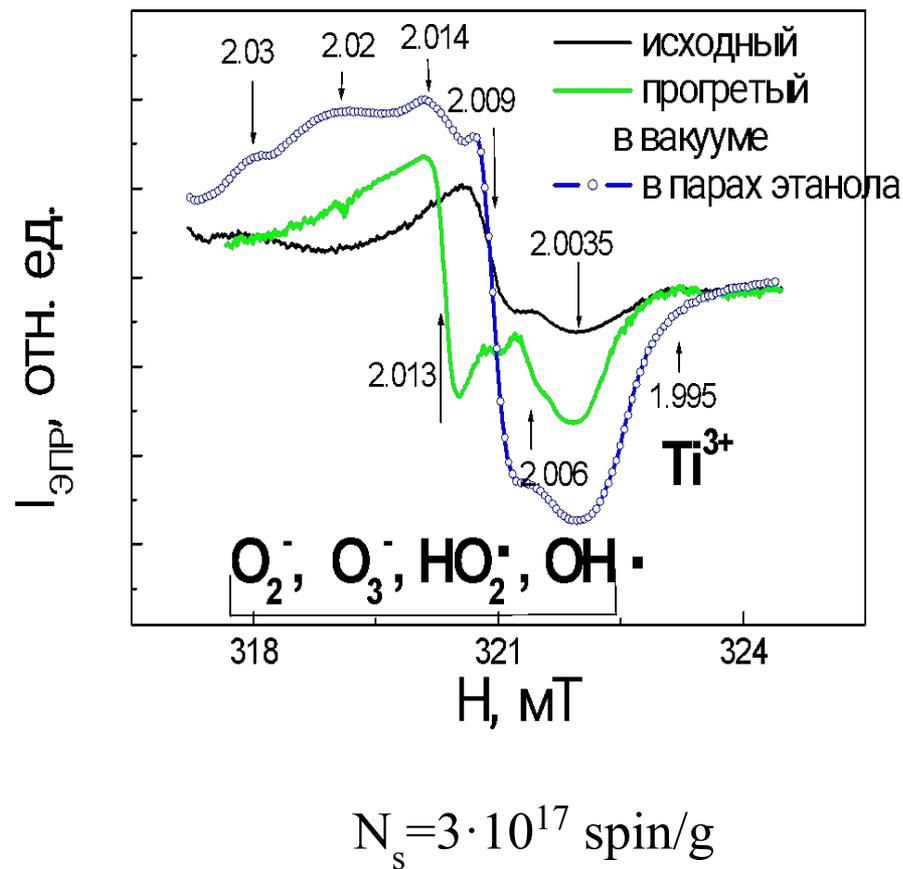
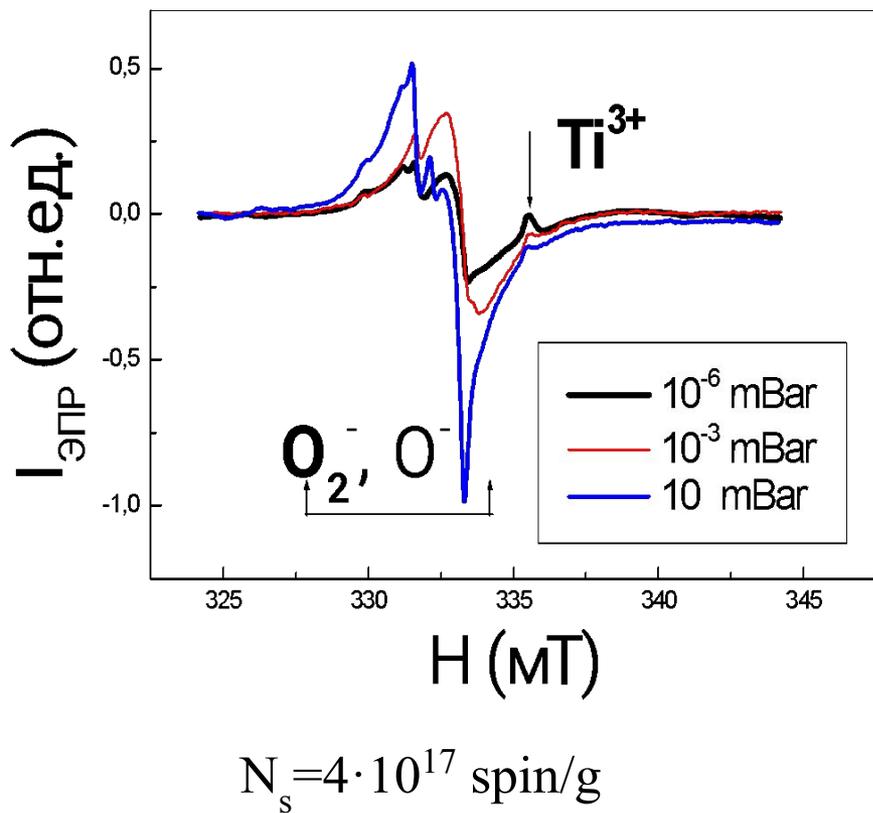


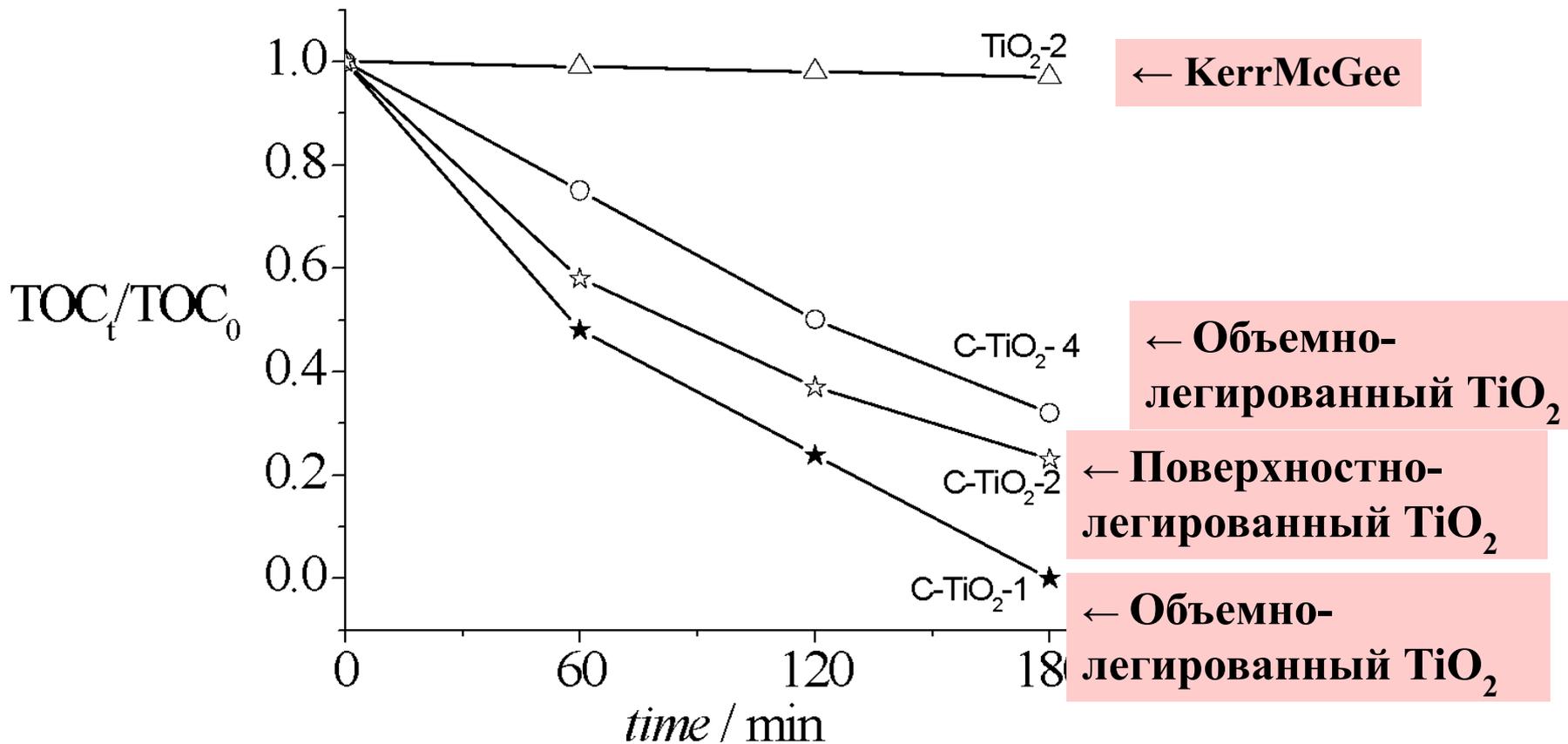
Рис. 3. Кинетические кривые исчезновения ацетона и накопления  $\text{CO}_2$  в замкнутом объеме 190 л с фото-реактором, аналогичным изображенному на рис. 2

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 $\text{TiO}_2$

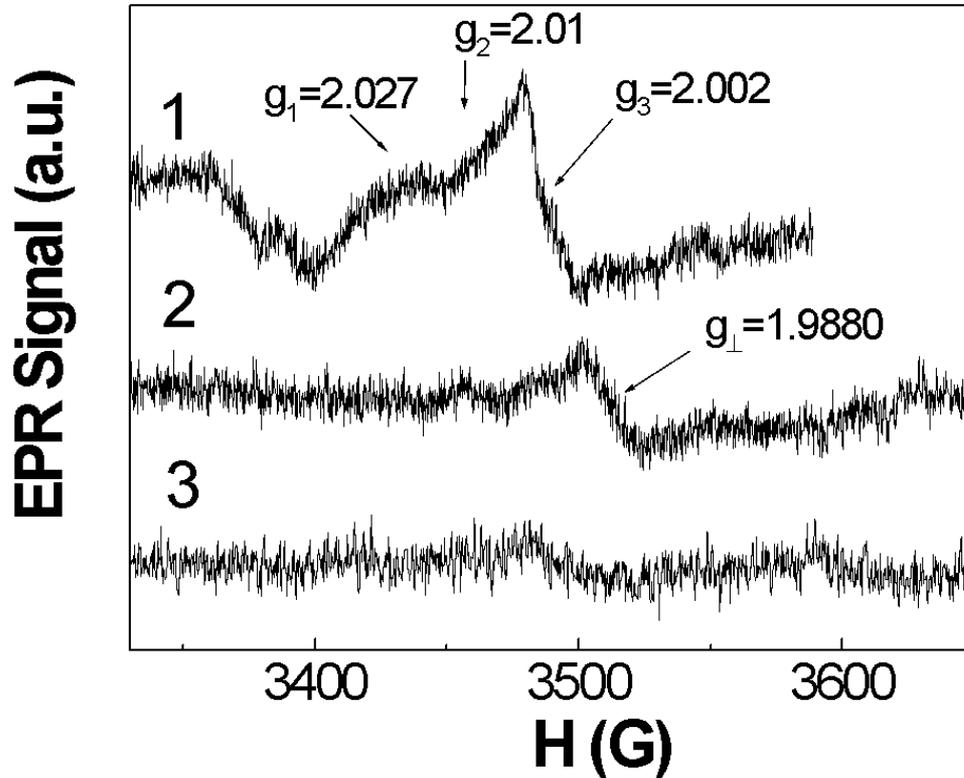


# Фотоминерализация 4-хлорфенола с участием C-TiO<sub>2</sub>



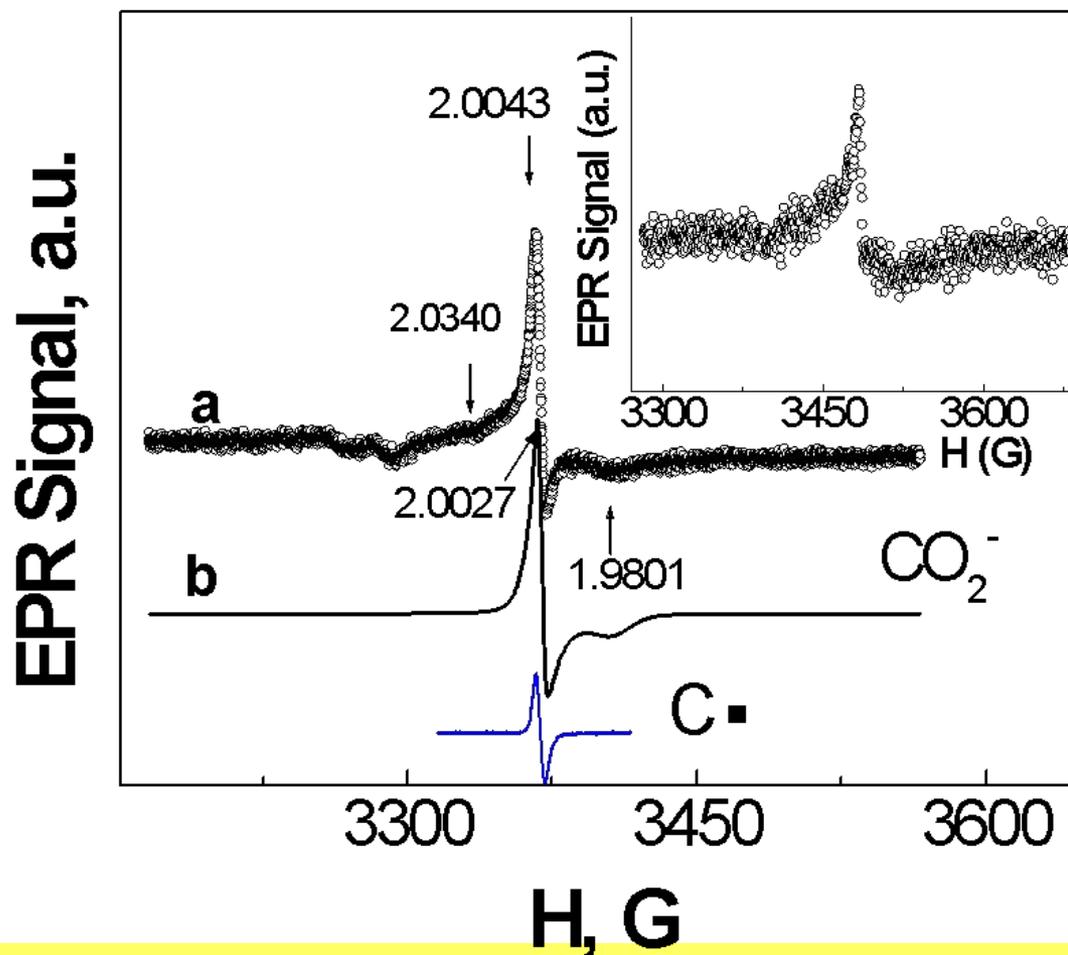
**TOC - Total Organic Content**

# ЭПР-спектры нелегированного $\text{TiO}_2$



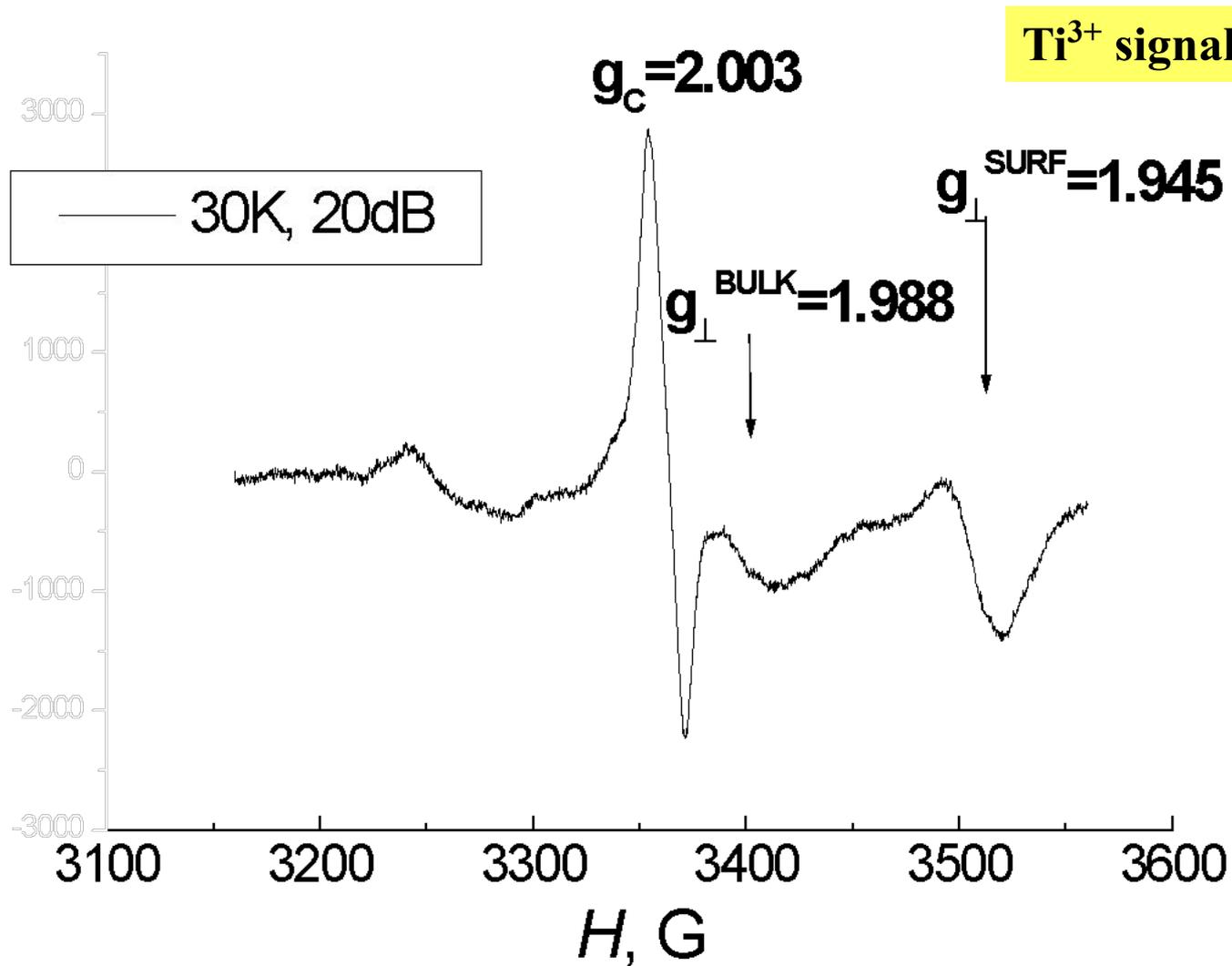
ЭПР спектры при 300 К: 1 , 2, 3 – образцы  $\text{TiO}_2$ , синтезированные различным способом. Стрелки показывают положения  $g$ - факторов

# ЭПР-спектры объемно-легированного $\text{C-TiO}_2$

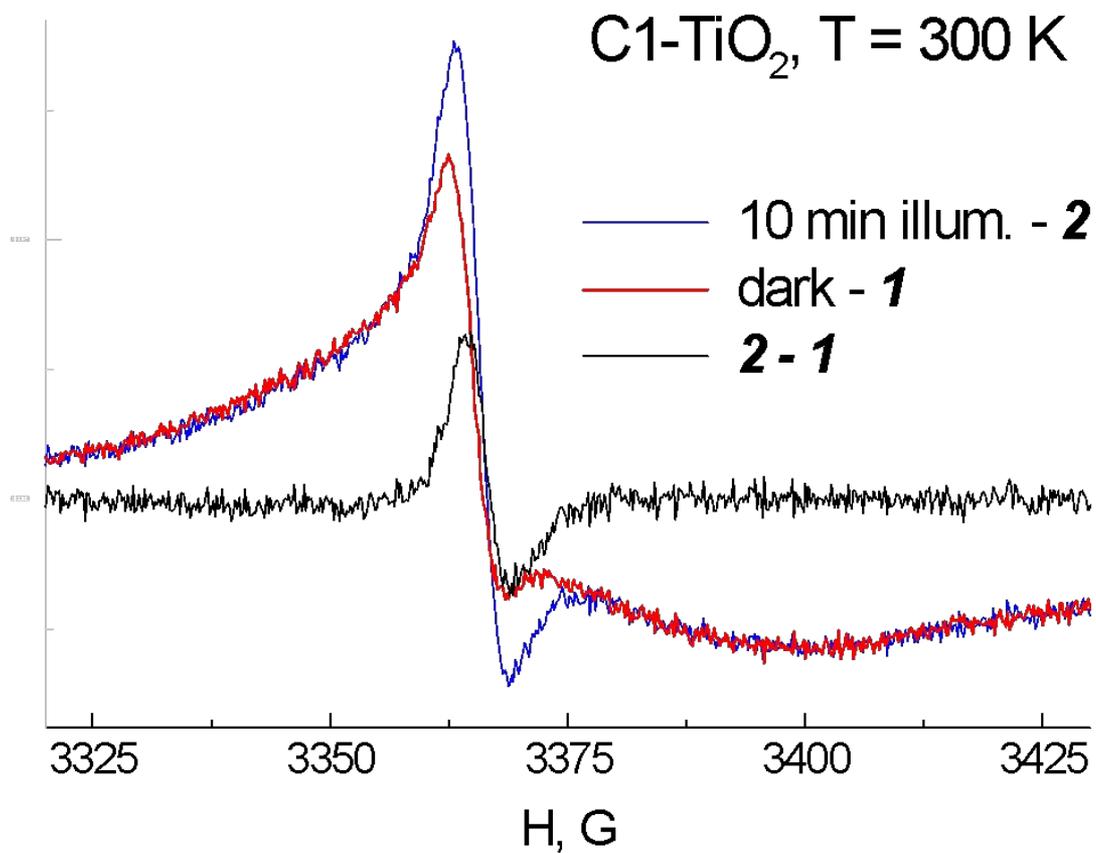


ЭПР-спектры объемно-легированного  $\text{C-TiO}_2$ -1 при 5 К. Вставка показывает тот же образец при 300 К.

# ЭПР-спектры объемно-легированного С-TiO<sub>2</sub>

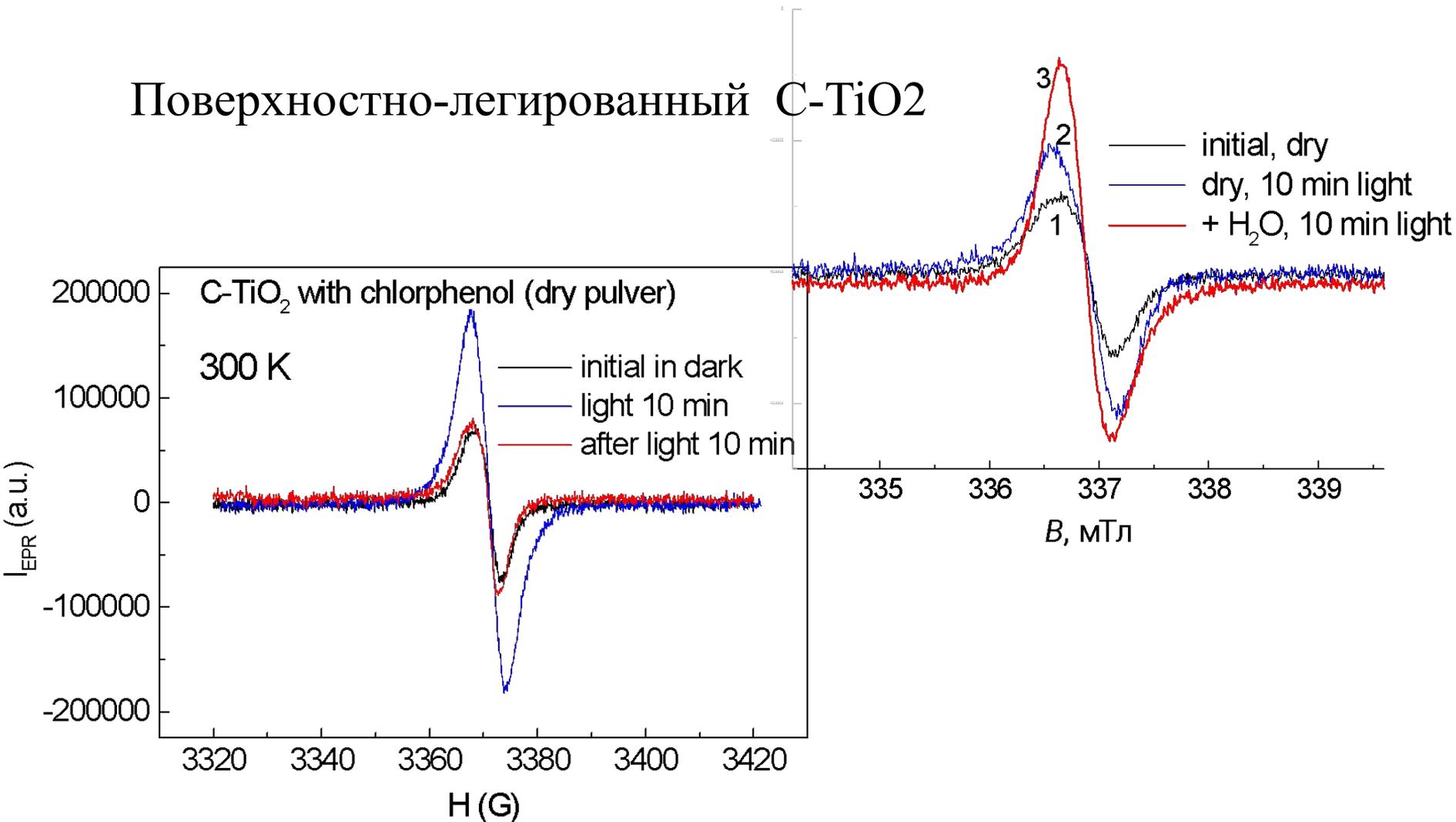


# ЭПР-спектры объемно-легированного C-TiO<sub>2</sub>



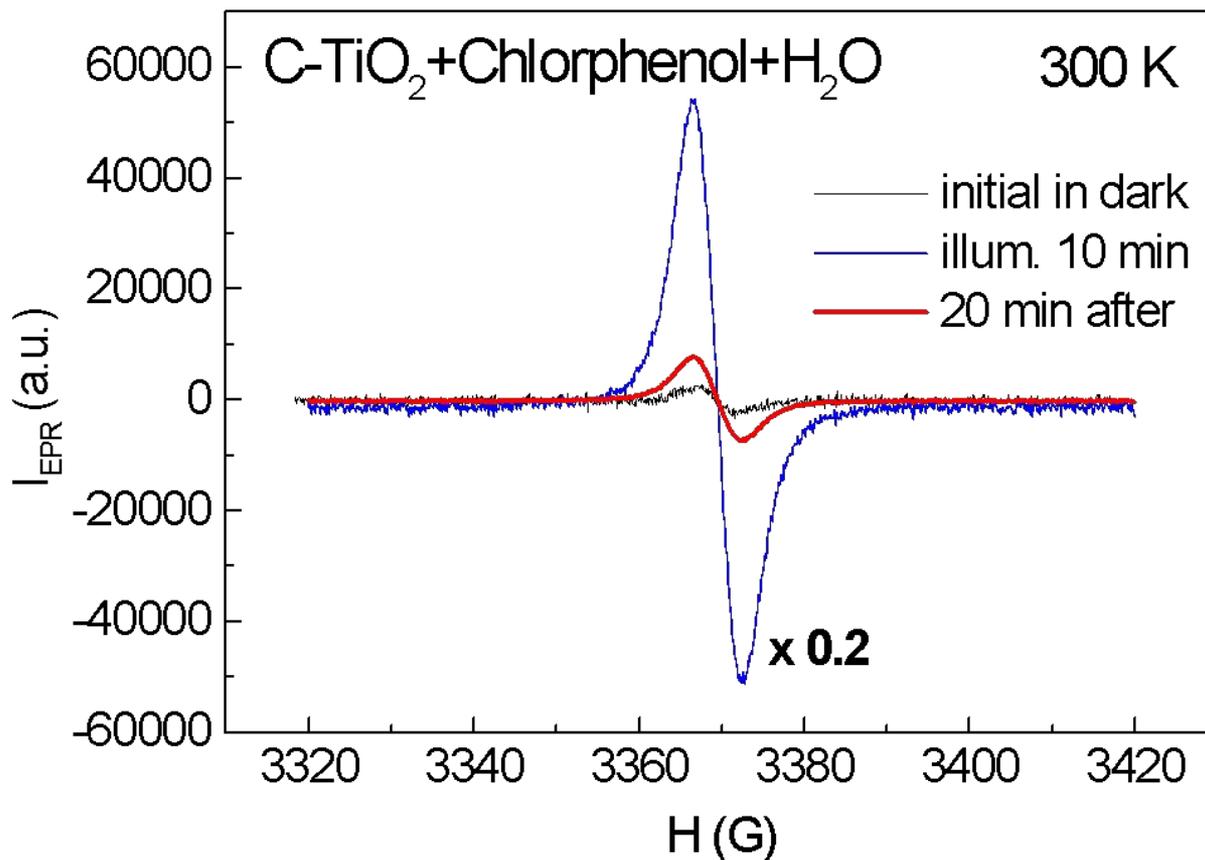
# C-TiO<sub>2</sub> : сухой и с H<sub>2</sub>O

Поверхностно-легированный C-TiO<sub>2</sub>



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

# Поверхностно легированный C-TiO<sub>2</sub> + 4-ClPh в H<sub>2</sub>O

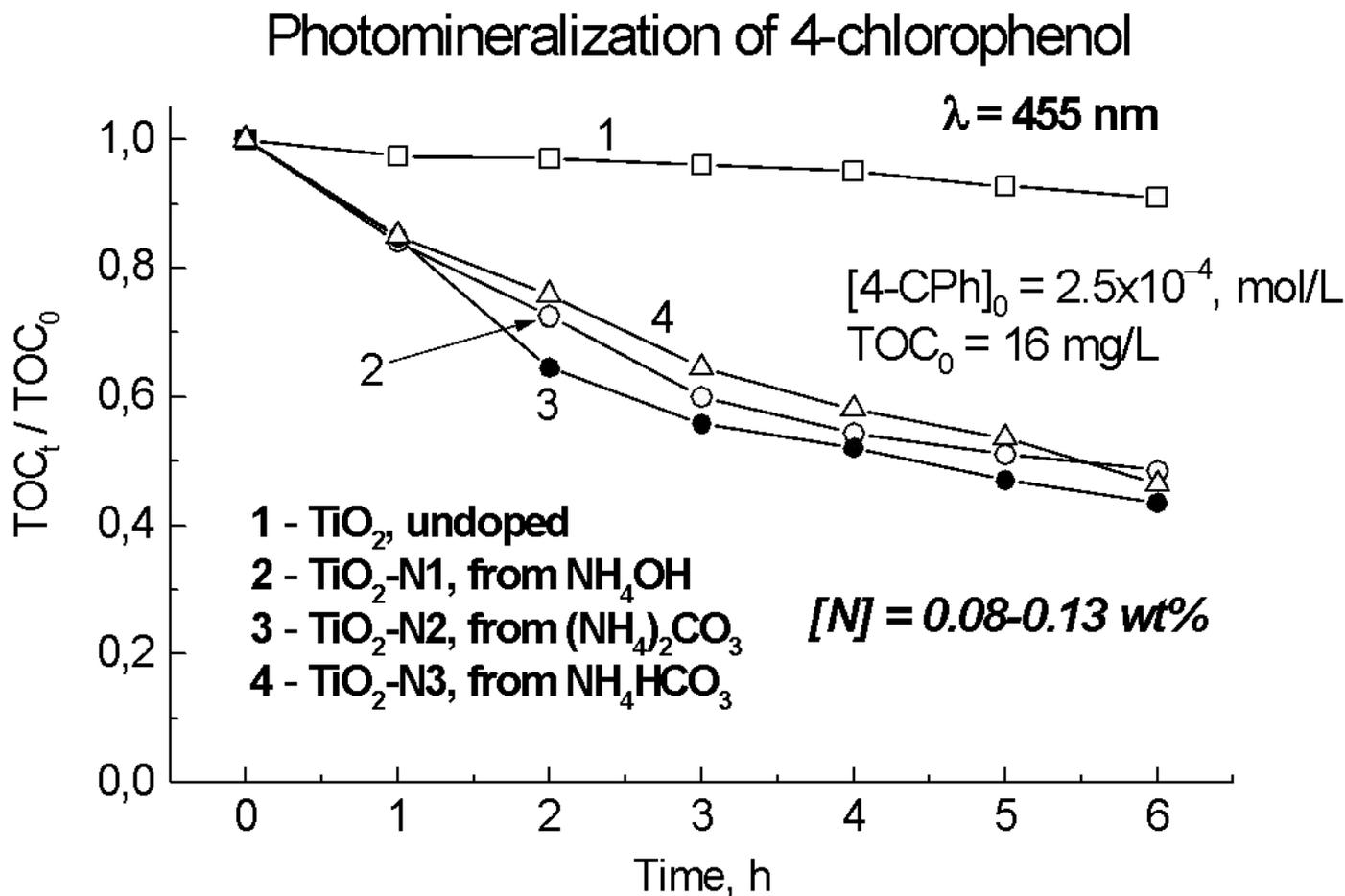


$h\nu > 400 \text{ nm}$

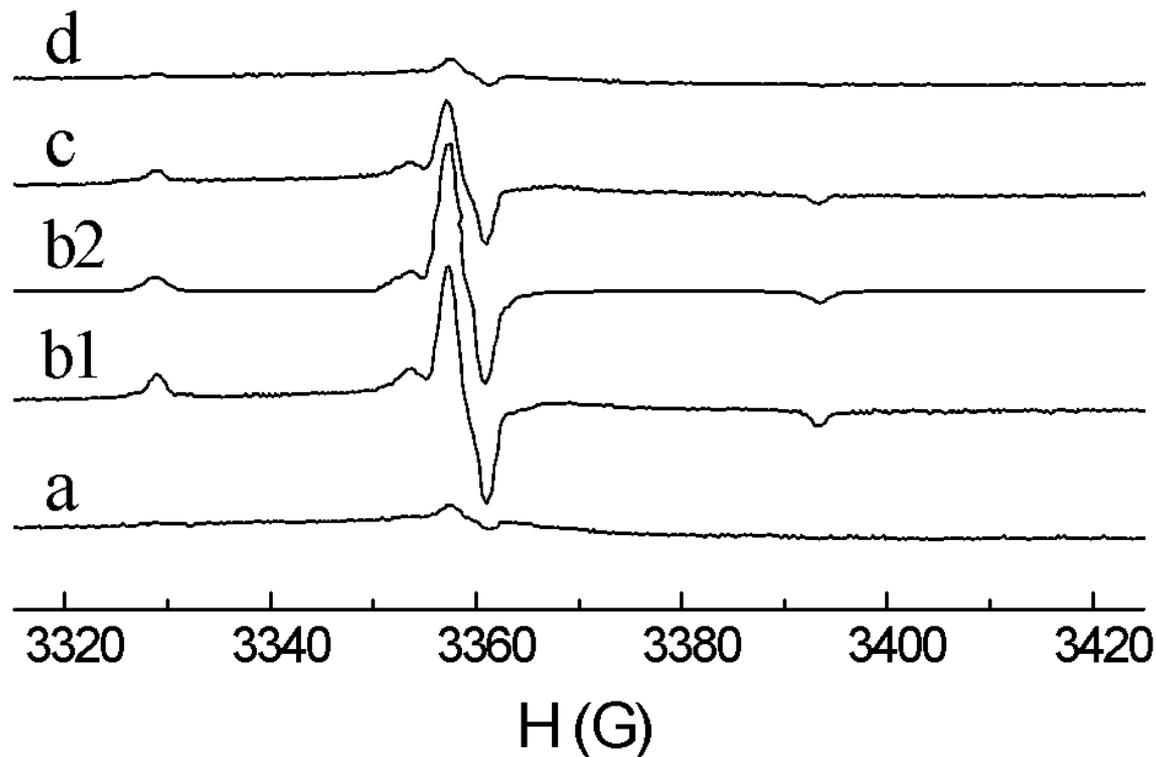
Галогеновая  
лампа

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

# Фотоминерализация 4-хлорфенола с участием N-TiO<sub>2</sub>

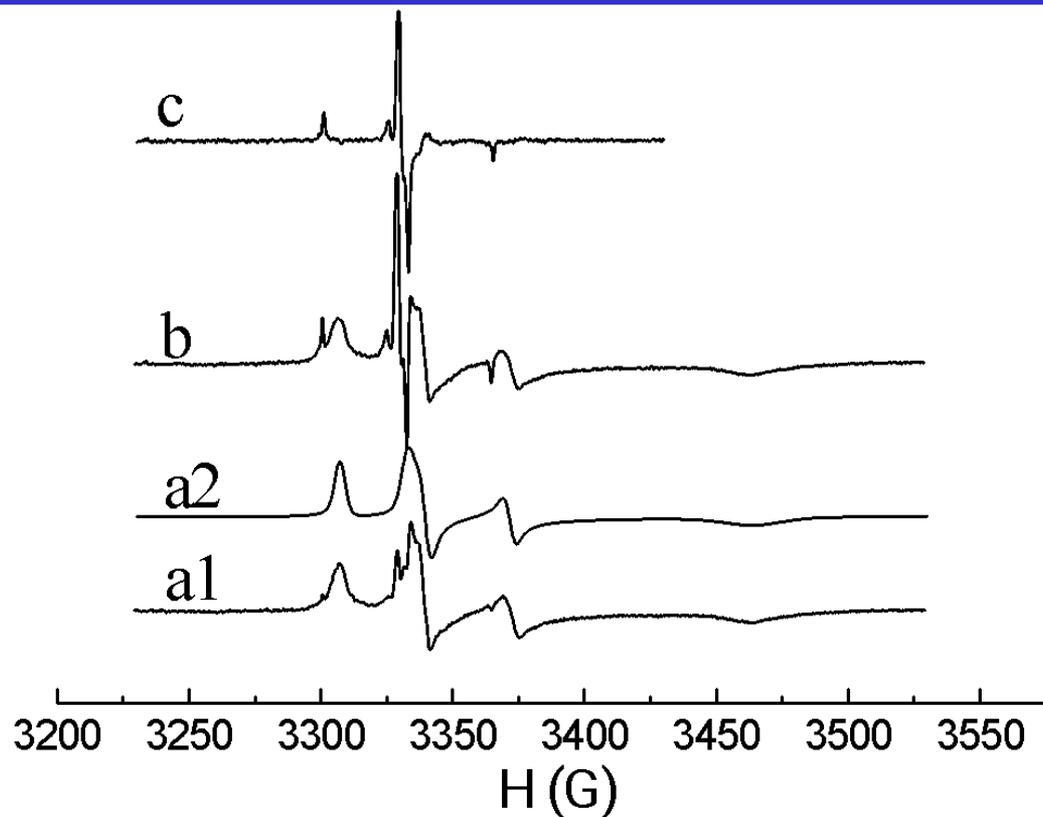


# ЭПР-спектры объемно-легированного N-TiO<sub>2</sub> при 300 К



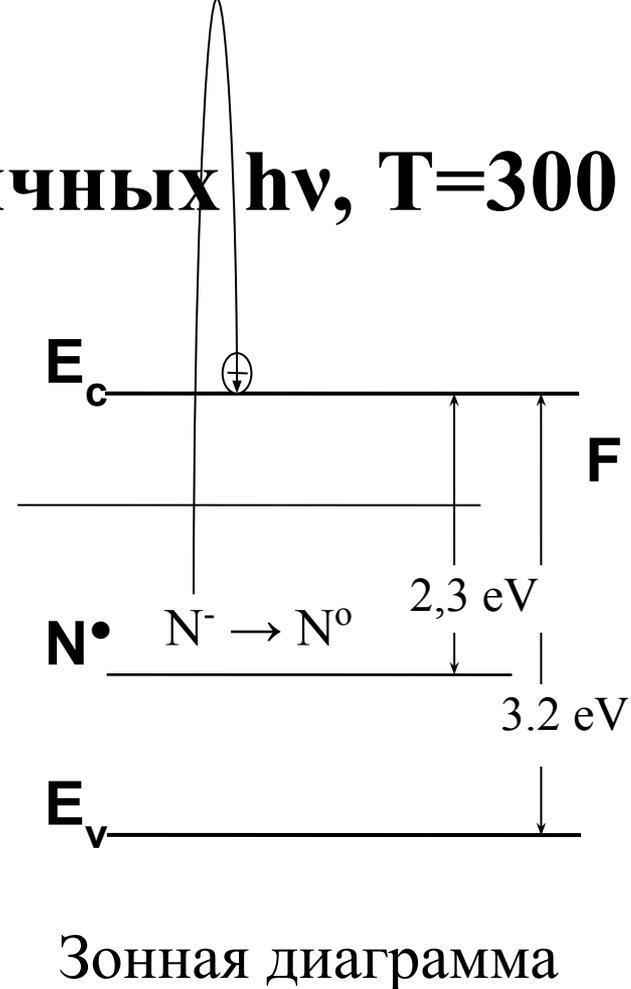
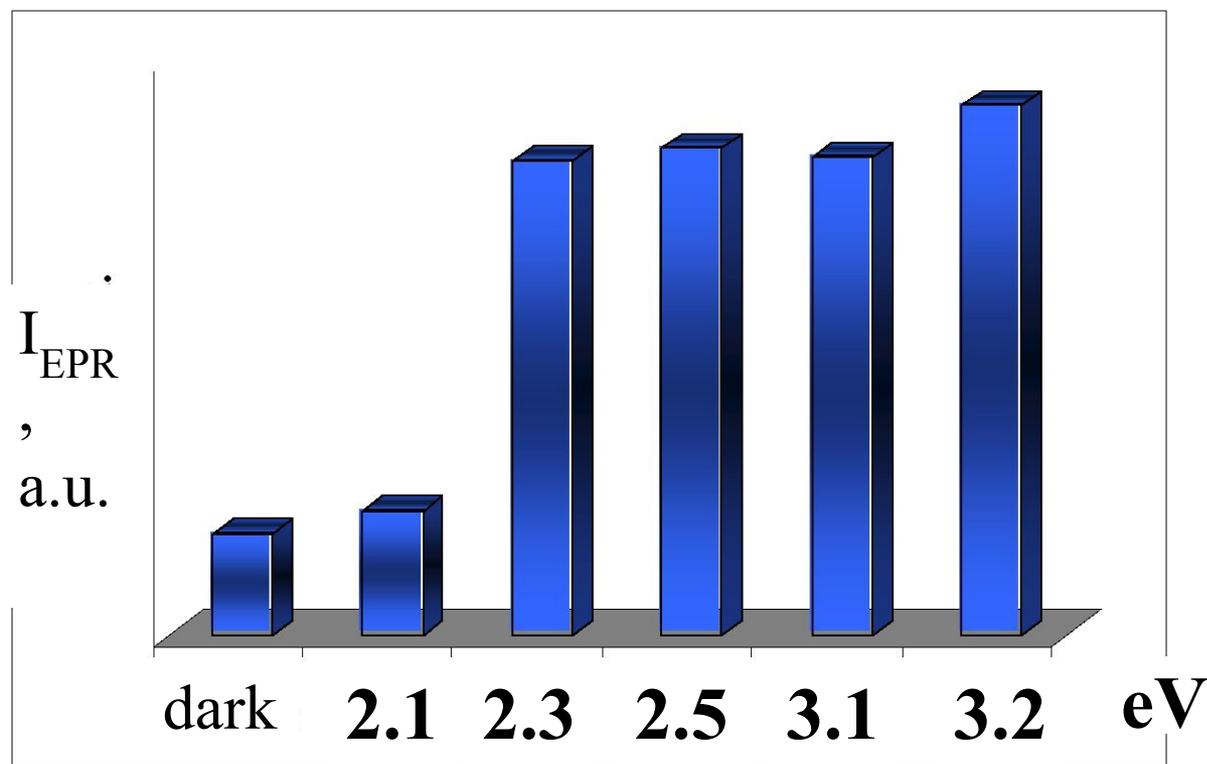
*a* – в темноте; *b1* – при освещении; *b2* – компьютерная симуляция *b1*; *c* – через 5 мин, and *d* – через 15 мин после освещения.

# Влияние освещения ( $400 < \lambda < 1000 \text{ нм}$ ) на интенсивность ЭПР сигнала N-TiO<sub>2</sub> при 77 К

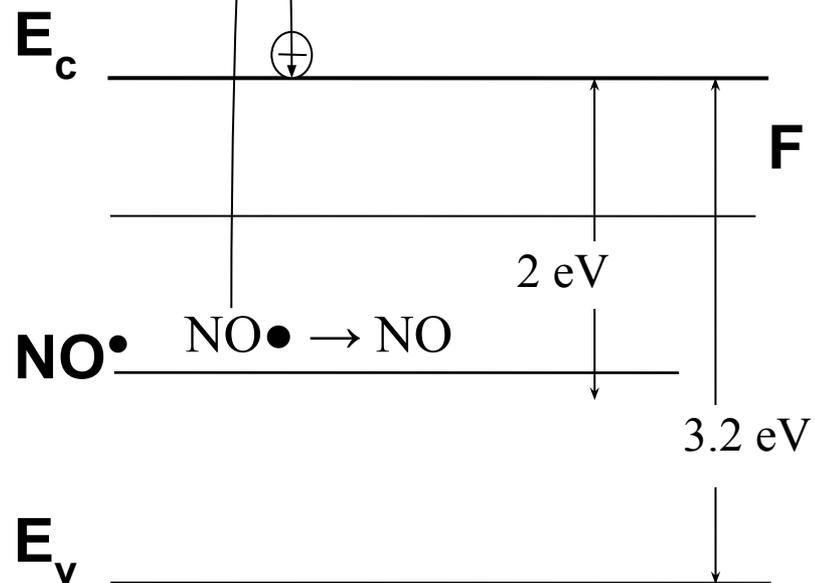
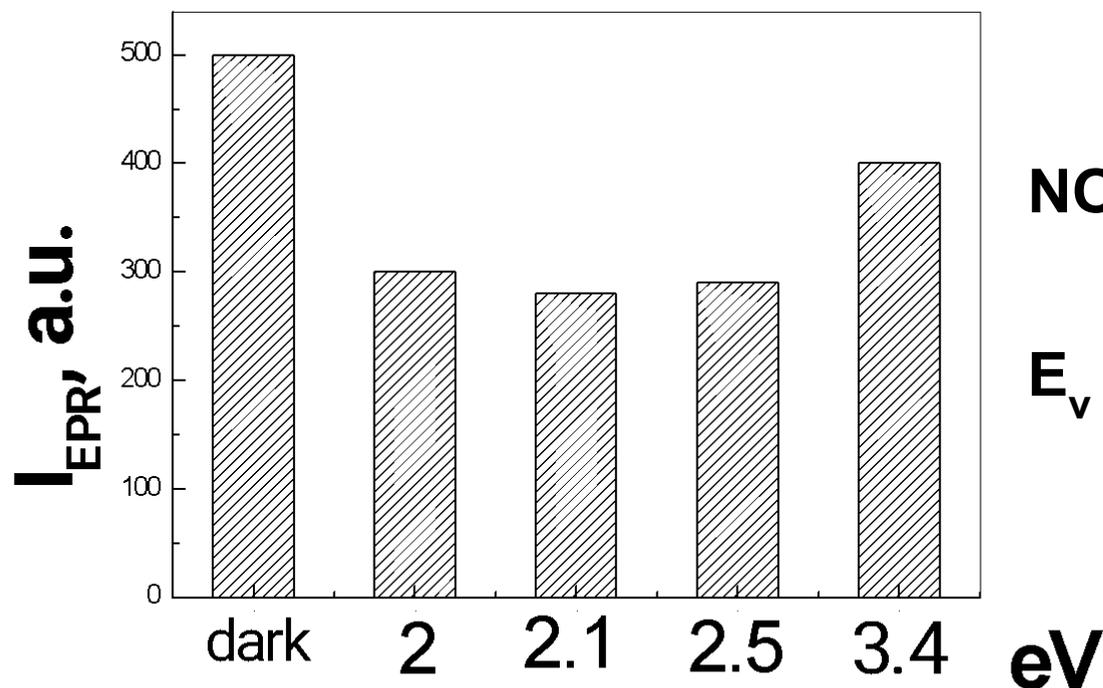


*a1* - в темноте, *a2* – компьютерная симуляция *a1*,  
*b* – при освещении,  
*c* – результат вычитания EPR сигналов *b* and *a1*.

# Освещение N-TiO<sub>2</sub> при различных $h\nu$ , T=300 K



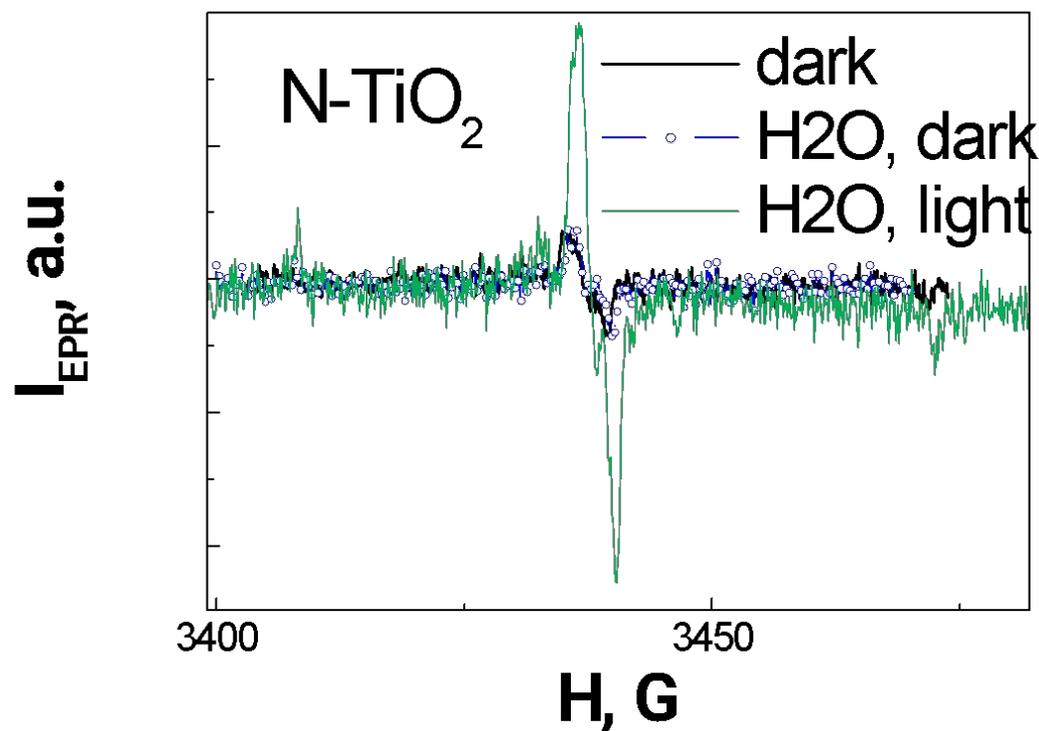
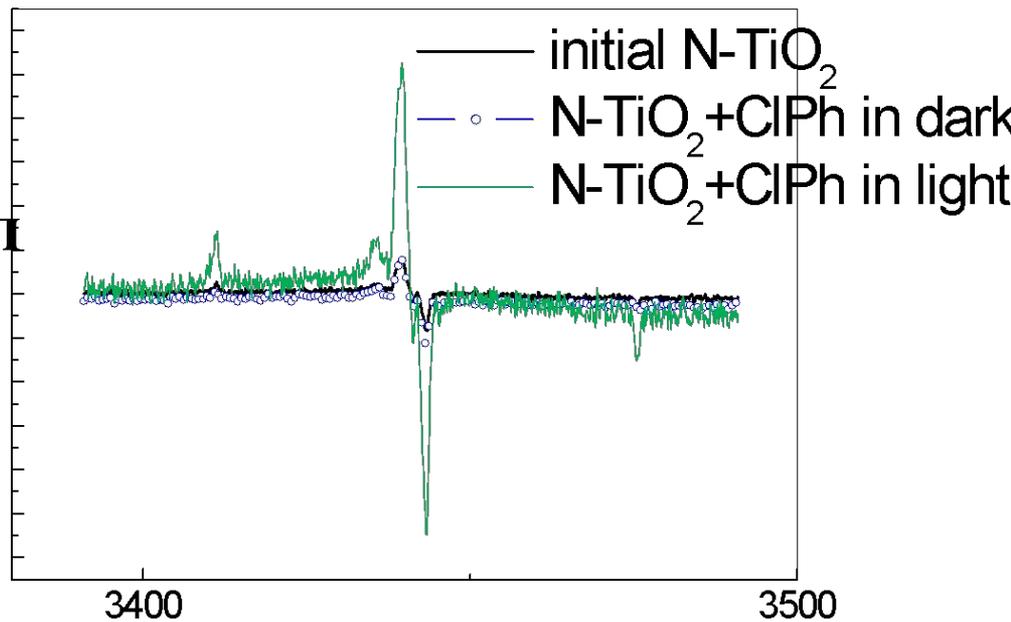
# Освещение N-TiO<sub>2</sub> при различных $h\nu$ , T=77 К



Зонная диаграмма

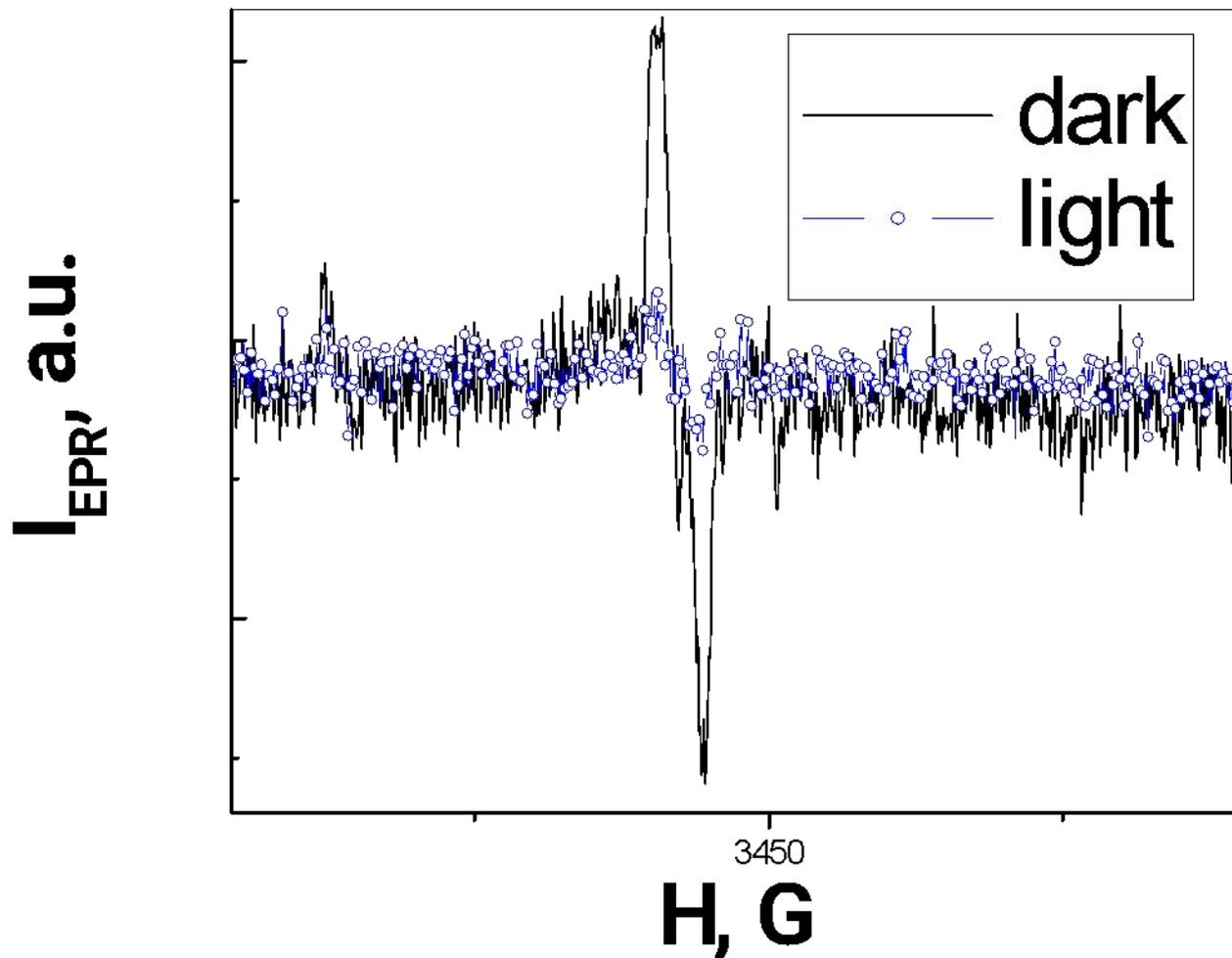
# N-TiO<sub>2</sub>: T=300 K

сухой образец + 4Хлорфенол



сухой образец + H<sub>2</sub>O

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



# Возможные реакции

1) В случае межзонного поглощения света:



Т.е. интенсивность сигнала EPR от  $\text{N}^\bullet$  радикалов возрастает.



2) Примесное поглощение света:



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



Для  $\text{C-TiO}_2$  принцип тот же самый.

## **ВЫВОДЫ:**

- **Surface and bulk modification of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> 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!***