

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В МЕЗОПОРИСТОМ ДИОКСИДЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОМ ОКИСЛЕНИЕМ КАРБИДА ТИТАНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ, МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Е. А. ОВОДОК*¹⁾, *М. И. ИВАНОВСКАЯ*¹⁾,
*С. К. ПОЗНЯК*¹⁾, *Т. В. ГАЕВСКАЯ*¹⁾, *И. И. АЗАРКО*²⁾

¹⁾ Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Методом электронного парамагнитного резонанса исследована природа парамагнитных центров и радикальных форм примесей в диоксиде титана (TiO_2), полученном путем окисления карбида титана азотной кислотой и последующего прогрева в различных условиях. Установлено наличие в TiO_2 после прогрева на воздухе парамагнитных форм NO_2 , NO_2^- , NO , O_3^- и в небольшом количестве $\cdot\text{C}\equiv$. Прогрев в аргоне приводит к появлению Ti^{3+} и большого количества C-содержащих радикалов, характерных для аморфного углерода. Рассмотрены процессы формирования парамагнитных центров и радикалов в TiO_2 .

Ключевые слова: мезопористый TiO_2 ; электронный парамагнитный резонанс; C- и N-содержащие парамагнитные центры.

Образец цитирования:

Оводок Е. А., Ивановская М. И., Позняк С. К., Гаевская Т. В., Азарко И. И. Исследование парамагнитных центров в мезопористом диоксиде титана, полученном окислением карбида титана азотной кислотой, методом электронного парамагнитного резонанса // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 50–58.

For citation:

Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Poznyak S. K., Gaevskaya T. V., Azarko I. I. EPR study of paramagnetic centers in mesoporous titanium dioxide prepared by nitric acid oxidation of titanium carbide. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 50–58 (in Russ.).

Авторы:

Евгений Андреевич Оводок – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Мария Ивановна Ивановская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Сергей Кондратьевич Позняк – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Игорь Иосифович Азарко – кандидат физико-математических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией физики и техники полупроводников при кафедре физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

Authors:

Evgeni Ovodok, researcher at the laboratory of thin films chemistry.

ovodokea@gmail.com

Maria Ivanovskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

ivanovskaya@bsu.by

Sergey Poznyak, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

poznyak@bsu.by

Tatiana Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

gaevskayav@bsu.by

Igor Azarko, PhD (physics and mathematics); head of the research laboratory of semiconductor physics and technology at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

azarko@bsu.by

EPR STUDY OF PARAMAGNETIC CENTERS IN MESOPOROUS TITANIUM DIOXIDE PREPARED BY NITRIC ACID OXIDATION OF TITANIUM CARBIDE

*E. A. OVODOK^a, M. I. IVANOVSKAYA^a,
S. K. POZNYAK^a, T. V. GAEVSKAYA^a, I. I. AZARKO^b*

^a*Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus*

^b*Belarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*

Corresponding author: E. A. Ovodok (ovodokea@gmail.com)

Paramagnetic defects and radical forms of impurities in titanium dioxide, prepared from TiC by nitric acid oxidation and subsequent calcination in different conditions, have been studied by EPR. The presence of NO₂, NO₂⁻, NO, O₃ and •C≡ paramagnetic species in the TiO₂ powder annealed in air was found. Heat treatment of the as-prepared TiO₂ in argon leads to the formation of Ti³⁺ ions and large amount of C-containing radicals, which are characteristic of amorphous carbon. Processes responsible for appearance of paramagnetic centers and radicals in the TiO₂ samples during synthesis were considered.

Key words: mesoporous TiO₂; EPR; C- and N-containing paramagnetic centers.

Введение

Диоксид титана с высокой адсорбционной емкостью, активный в обесцвечивании красителя, был получен путем окисления карбида титана азотной кислотой [1]. Методами инфракрасной (ИК) и рамановской спектроскопии было установлено, что в формировании наночастиц диоксида титана и мезопористой структуры порошка существенную роль играют азот- и углеродсодержащие примеси, включаемые в состав продукта в процессе синтеза и термообработки [2]. Результаты рамановской спектроскопии указывают на несовершенство структуры анатаза, искажение симметрии октаэдров [TiO₆] и наличие графитоподобных циклических структур и кластеров углерода с *sp*²- и *sp*³-связями. Из данных ИК-спектроскопии следует наличие в координационном окружении Ti⁴⁺ ионных состояний – групп OH⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, COO⁻, а также комплексов Ti – CO с разной координацией лигандов. Из указанных ионных группировок при термообработке могут возникать те или иные радикальные формы N- и C-содержащих парамагнитных центров (ПЦ). Кроме того, в восстановительных условиях возможно появление парамагнитного состояния Ti³⁺ и анион-радикальных форм кислорода.

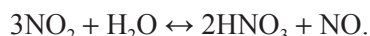
Цель настоящей работы – установить природу парамагнитных дефектов и радикальных форм примесей в диоксиде титана, полученном путем окисления карбида титана азотной кислотой и прогрева в заданных условиях.

Материал и методика исследования

Диоксид титана получали окислением карбида титана азотной кислотой при нагревании до 70 °С по методике [3]. Процесс получения диоксида титана по данной методике может быть представлен формальным уравнением



В качестве промежуточных реагентов в процессе синтеза появляются CO и NO:



Полученный продукт TiO₂·H₂O с адсорбированными примесями тщательно промывали в этаноле, высушивали на воздухе, прогревали на воздухе при 200 °С (образец Т-200), при 400 °С (образец Т-400) и в аргоне (образец Т-400-Ar).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) записывали при 77 и 298 К на спектрометре VARIAN (США) на частоте 9,35 ГГц (X-диапазон). Мощность СВЧ-излучения изменяли в диапазоне 5–15 мВт, амплитуду модуляции от 1 до 2 Гц – при частоте модуляции 25 кГц. Значения g-факторов и концентрацию ПЦ определяли относительно эталонов: g-факторы – относительно

положения линий сверхтонкой структуры (СТС) центров Mn^{2+} в MgO ; концентрацию ПЦ (N_x) – относительного угольного эталона – при одинаковых условиях записи спектров образца и эталона по формуле $N_x = N_{эт} \cdot I_x \cdot (\Delta B_x)^2 / I_{эт} \cdot (\Delta B_{эт})^2$, где I – высота сигнала; ΔB – полуширина сигнала. Образцы являются ультрадисперсными и занимают большой объем при небольшой массе. Поэтому спектры записывали от небольшого количества вещества (20 или 40 мг), которое не превышало рабочего объема резонатора, что существенно снижало пороговую чувствительность и разрешение всех линий спектра, прежде всего малой интенсивности линий СТС.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты анализа спектров ЭПР исследованных образцов приведены в табл. 1, где указаны параметры сигналов и предположительная природа ПЦ.

Таблица 1

Данные ЭПР образцов TiO_2 , полученных из TiC и прогретых в разных условиях

Table 1

The EPR data for TiO_2 samples, which were obtained from TiC and heated under different conditions

Образец	Условия получения	Параметры спектра		Природа сигнала
		298 К	77 К	
T-200	$TiC + HNO_3$, 200 °C, воздух	$g = 2,002$; $^N A = 5,6$ мТл $g = 2,002$; $^N A = 2,5$ мТл $g_{iso} = 2,002$	$g_{iso} = 2,002$ $g_{\perp} = 2,002$; $g_{\parallel} = 1,94$ $^N A_{\perp} = 1,5$ мТл	$\cdot NO_2$ $\cdot C \equiv$ $NO_2^{2-} (\cdot NO)$
T-400	$TiC + HNO_3$, 400 °C, воздух	$g = 2,002$; $^N A = 3,7$ мТл $g = 2,002$; $^N A = 1,6$ мТл $^N a = 1,6$ мТл	$g = 2,002$; $^N A = 3,7$ мТл $^1 g_{\perp} = 2,002$; $^1 g_{\parallel} = 1,94$ $^2 g_{\parallel} = 2,009$; $^2 g_{\perp} = 2,002$	$\cdot NO_2$ NO_2^{2-} $NO \cdot$ O_3^-
T-400-Ar	$TiC + HNO_3$, 400 °C, аргон	$g = 2,002$; $\Delta B = 0,5$ мТл	$g = 2,002$; $\Delta B = 0,6$ мТл $g = 1,93$; $\Delta B = 2,7$ мТл	$\cdot C \equiv$ Ti^{3+}

Спектры ЭПР, записанные при 298 К. В спектре образца T-200 наблюдали сигнал с центральной линией при $g = 2,002$, полушириной $\Delta B = 0,5$ мТл и слабовыраженными боковыми уширенными линиями (рис. 1).

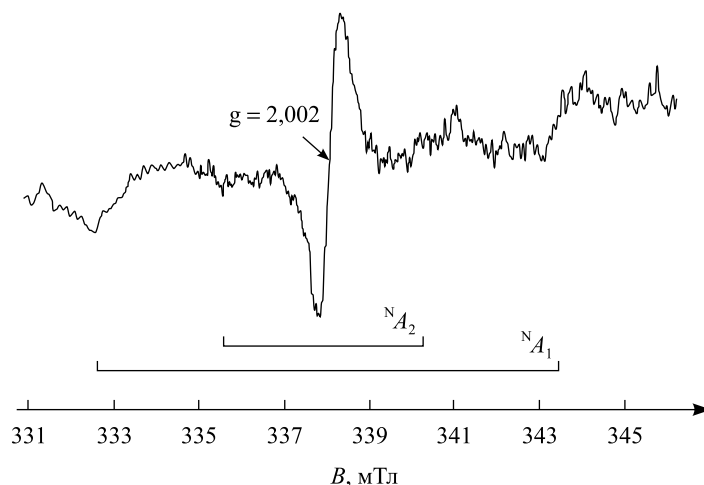


Рис. 1. ЭПР-спектр образца T-200, записанный при 298 К

Fig. 1. EPR spectrum of T-200 sample. The spectrum was recorded at 298 K

Спектр такой формы можно рассматривать как два сигнала триплетной формы с центральной линией при $g = g_e$ и двойным набором СТС. Такие сигналы могут быть отнесены к азотсодержащим радикалам с одним неспаренным электроном ($s = 1/2$) и СТС от ^{14}N (ядерный спин $I = 1$, количество линий в спектре $n = 2I + 1$, содержание ^{14}N составляет 99,635 %) [4]. Одна из констант СТС $^{\text{N}}A_1 = 2,5 \pm 0,1$ мТл, вторая (более интенсивная) – $^{\text{N}}A_2 = 5,6 \pm 0,1$ мТл. Общая концентрация ПЦ с учетом линий СТС составляет $4 \cdot 10^{16}$ спин/г.

Интенсивность центральной линии сигнала в спектре Т-200 значительно превышает интенсивность боковых компонент СТС относительно теоретически ожидаемой для ПЦ, содержащих один неспаренный электрон на атоме ^{14}N . Ввиду этого нельзя исключить наличие в центральной части спектра дополнительного сигнала, относящегося к ПЦ иной химической природы. Это может быть углеродный радикал $\cdot\text{C}\equiv$, поскольку из данных рамановской спектроскопии следует наличие в образце малого количества углерода с sp^2 - и sp^3 -связями [2]. В явном виде сигнал таких ПЦ регистрируется в спектре образца Т-400-Аг, прогретого в аргоне (рис. 2).

В спектре образца Т-400 наблюдали сигнал примерно такой же формы, что и в спектре образца Т-200, но меньшей почти в два раза интенсивности. Сигнал также имеет двойной набор компонент СТС, но с меньшим расщеплением: $^{\text{N}}A_1 = 1,6 \pm 0,1$ мТл, $^{\text{N}}A_2 = 3,7 \pm 0,1$ мТл.

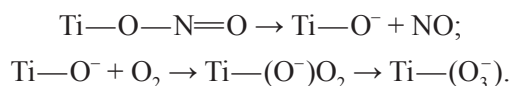
После прогрева в аргоне в спектре образца Т-400-Аг регистрировали высокоинтенсивный одиночный сигнал симметричной формы с $g = 2,002$ и $\Delta B = 0,5$ мТл (см. рис. 2). Концентрация ПЦ составляет $(5\text{--}10) \cdot 10^{17}$ спин/г. Несомненно, сигнал такой формы без СТС и с указанными параметрами g и ΔB относится к углеродсодержащим радикалам $\cdot\text{C}\equiv$, появления которых следует ожидать при прогреве в восстановительной атмосфере из углеродсодержащих продуктов химического превращения карбида. Такой же одиночный сигнал при $g = g_e$ дают и F -центры (или S -центры), которые в TiO_2 могут возникать при прогреве в отсутствие кислорода. Однако их резонанс не регистрируется в спектрах ЭПР при комнатной температуре, что позволяет относить этот сигнал к радикалам $\cdot\text{C}\equiv$.

Спектры ЭПР, записанные при 77 К. Интенсивность наблюдаемых сигналов при понижении температуры записи спектров возрастает, что вполне ожидаемо, поэтому при 77 К становятся разрешимыми дополнительно некоторые линии СТС, не наблюдаемые при комнатной температуре.

В спектре образца Т-200 отмечается сигнал такой же формы – с $g = 2,002$ и слабыми линиями СТС, что и при комнатной температуре, линии СТС разрешаются хуже, величина расщепления уменьшается и появляется сигнал малой интенсивности при $g = 1,94$; интенсивность центральной линии при этом немного возрастает. Линия при $g = 1,94$ не может быть компонентой СТС, так как величина $^{\text{N}}A$ при этом была бы слишком велика (10,5–11,0 мТл), что значительно превышает теоретически возможную величину $^{\text{N}}A = 6,7$ мТл для радикалов с неспаренным электроном на ^{14}N [4]. По этой причине следует предположить наличие дополнительного, аксиальной формы сигнала с $g_{\perp} = 2,002$, $^{\text{N}}A_{\perp} = 1,5$ мТл, $g_{\parallel} = 1,942$. Сигнал аксиальной формы с указанными параметрами относят к радикалам NO_2^{\cdot} или $\cdot\text{NO}$ [5].

Центральная линия в спектре образца Т-400 по интенсивности значительно (в три раза) выше в сравнении со слабыми линиями СТС (рис. 3). Такое изменение интенсивности и формы триплетного сигнала может указывать на появление в области $g = g_e$ дополнительных линий резонанса, не имеющих линий СТС от ^{14}N и не регистрируемых при 298 К. Эти факторы, а также наблюдаемое уширение спектра в области $g > g_e$ позволяют предположить, что в спектре образца Т-400 регистрируются сигналы, компоненты которых накладываются на центральную линию первого сигнала.

Из наблюдаемого спектра можно выделить два сигнала: рассмотренный выше сигнал (№ 1) с $g = 2,002$ и константой СТС $^{\text{N}}A = 3,7$ мТл и с $^1g_{\perp} = 2,002$, $^{\text{N}}A_{\perp} = 1,5$ мТл, $^2g_{\parallel} = 1,94$, а также дополнительный сигнал (№ 2) аксиальной формы со слабовыраженной компонентой $^1g_{\parallel} = 2,009$ и интенсивной компонентой $^2g_{\perp} = 2,002$. Первый сигнал, как отмечено выше, обусловлен радикалами NO_2 , второй сигнал, согласно [6], может быть отнесен к радикалу O_3^{\cdot} , который возникает при адсорбции молекулярного кислорода на центре O^{\cdot} . Центры O^{\cdot} формируются в нестехиометрических оксидах металлов, в том числе и в диоксиде титана [7]. Образование ПЦ O_3^{\cdot} в исследуемой системе можно представить в виде схемы



Главным продуктом десорбции газов с поверхности оксида, покрытого хемосорбированным NO , является N_2 . По данным термического анализа, наиболее быстрый выход азота в газовую фазу наблюдается при 210–280 °С. С учетом этого можно ожидать наличия адсорбированного в порах NO в образце Т-200 и его отсутствия в образце Т-400, так как после разложения NO и удаления N_2 на поверхности TiO_2 регистрируются сигналы O_3^{\cdot} :



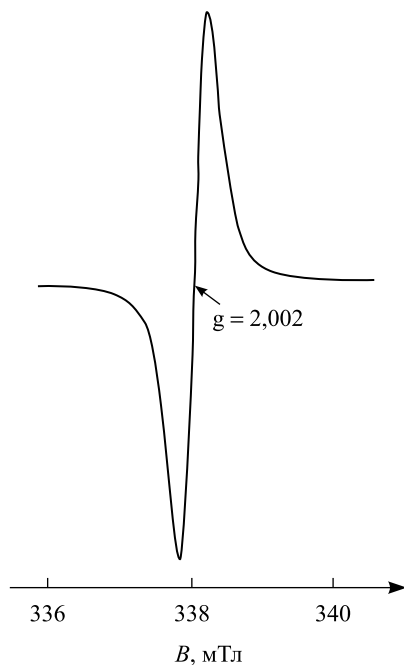


Рис. 2. ЭПР-спектр образца Т-400-Аг, записанный при 298 К
Fig. 2. EPR spectrum of T-400-Ar sample. The spectrum was recorded at 298 K

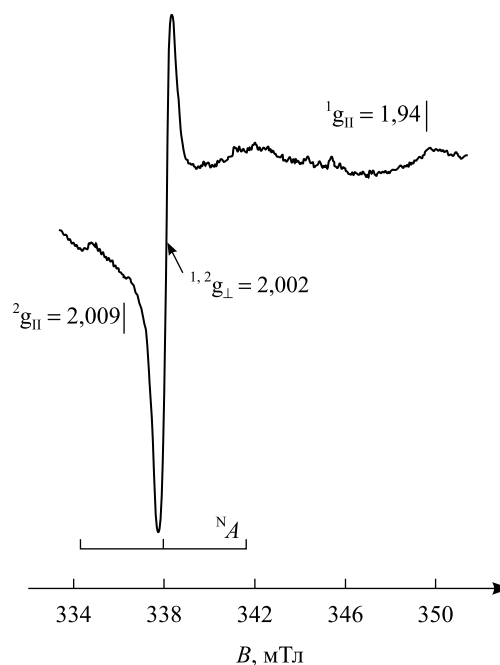


Рис. 3. ЭПР-спектр образца Т-400, записанный при 77 К
Fig. 3. EPR spectrum of T-400 sample. The spectrum was recorded at 77 K

Только адсорбция кислорода позволяет зарегистрировать резонанс этого центра O^- в спектрах ЭПР. Как известно из литературы [6], сигнал центров (O_3^-) может быть зарегистрирован в спектрах ЭПР только при пониженной температуре.

Спектр образца Т-400-Аг при 77 К отличается от спектра этого образца при 298 К только амплитудой сигнала, которая возрастает при снижении температуры записи. При этом отмечается небольшое уширение сигнала. Он имеет симметричную форму с $g = 2,002$ и $\Delta B = 0,6$ мТл. Как сказано выше, этот сигнал обусловлен наличием углеродсодержащих радикалов.

Природа азотсодержащих радикалов. Как известно, ионы NO_2^- и NO_3^- не обладают парамагнетизмом. Парамагнитными частицами являются NO_2^{2-} , NO_2 , NO^{2-} , NO и N . Они имеют один неспаренный электрон ($S = 1/2$) и ядро со спином $I = 1$ (^{14}N), содержание ^{14}N составляет 99,635 %. В спектре ЭПР ПЦ, содержащего один неспаренный электрон и один атом ^{14}N , должен наблюдаться сигнал из трех линий примерно равной интенсивности на расстоянии, равном величине расщепления сверхтонкого взаимодействия A^N . Величина A^N сверхтонкого взаимодействия спина электрона со спином ядра зависит от степени делокализации неспаренной электронной плотности на ядре азота [4; 8]. Этот параметр является важнейшим для установления по спектрам ЭПР природы ПЦ NO_x . Среди описанных в литературе радикалов и ион-радикалов типа NO_x большая величина параметра A^N характерна лишь для конденсированных радикалов $\cdot NO_2$. Только у этого радикала имеет место сильное взаимодействие неспаренного электрона с магнитным моментом ядра атома ^{14}N , поскольку электрон находится преимущественно на $2s$ -орбитали азота, а отношение $2p/2s$ мало. В газовой фазе $\cdot NO_2$ величина $A^N = 4,7$ мТл. Радикал $\cdot NO_2$ является основным промежуточным продуктом разложения нитратов, поэтому его образование по уравнению (1) и стабилизация в TiO_2 вполне ожидаемы в условиях эксперимента. Стабилизацию $\cdot NO_2$ в недостаточно закристаллизованных оксидах металлов (In_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , SnO_2) при термическом разложении нитратов или гидроксидов с примесью NO_3^- или NH_4OH наблюдали многие исследователи [9–14]. Наличие таких азотсодержащих радикалов способствует сохранению аморфной структуры оксида, затрудняет его кристаллизацию при нагревании. Как правило, только после их полного термического удаления, которое завершается при 500–600 °С, происходит совершенствование кристаллической структуры оксида и укрупнение частиц.

Уменьшение A^N при увеличении температуры прогрева может быть вызвано более сильным электронным взаимодействием NO_2 с оксидом со смещением неспаренной электронной плотности от ядра азота на d -орбитали Ti^{4+} . По-видимому, после 400 °С в системе сохраняются только прочносвязанные комплексы $Ti-NO_2$, поскольку они являются термически наиболее стабильными.

В случае других ПЦ ($\text{NO}_2^{\cdot-}$, $\text{NO}^{\cdot-}$ и NO) неспаренный электрон должен находиться на π - или p -уровне, СТС будет отсутствовать или константа расщепления $^N A$ будет мала, если имеет место поляризация электронной плотности под воздействием окружения. Так, в случае ион-радикалов $\text{NO}_2^{\cdot-}$ ($g = 2,007$) неспаренный электрон находится на орбитали b_1 (π^*), изотропное расщепление, обусловленное ^{14}N , должно быть мало (около 1,4 мТл) [4]. С учетом этих данных наличие в спектрах линий СТС с малой величиной расщепления (1,5 и 1,6 мТл) может указывать на стабилизацию ион-радикалов $\text{NO}_2^{\cdot-}$ в TiO_2 . Радикалы такого типа, как известно, также могут образоваться при термическом разложении нитрат-ионов. Его возникновение в оксидах можно рассматривать и как адсорбцию NO на кислороде O^{2-} решетки TiO_2 :



Существуют противоречивые данные о возможности стабилизации радикалов NO в конденсированных средах. В работе [4] высказано мнение о том, что в конденсированном состоянии радикал NO не существует. А в тех случаях, когда сигнал ЭПР относили к NO , он принадлежал скорее $\text{NO}_2^{\cdot-}$. В ранних публикациях [13; 14] на диоксиде титана предполагали стабилизацию только NO_2 и $\text{NO}_2^{\cdot-}$. Однако в более поздних работах [15; 16] появились данные о стабилизации на диоксиде титана радикалов NO . Нельзя исключить стабилизацию радикалов NO на ионах металла. Имеются данные о том, что NO легко входит в качестве лиганда в комплексы с ионами переходных металлов в низших степенях окисления (подобно CO) [17; 18]. В таких комплексах неспаренный электрон в значительной степени локализован на d -орбитали переходного металла, взаимодействие с магнитным моментом ядра азота будет ослаблено, величина расщепления $^N A$ будет мала. Между ионом металла и NO возможно образование разного типа связей с переносом электронной плотности. В зависимости от относительного расположения π^* орбитали NO , на которой находится неспаренный электрон, и d -орбитали титана возможны разные типы связи в комплексах $\text{Ti}^{4+} \text{---} \text{NO}$: ковалентная, координационная, ионная, ионокоординационная [19]. При образовании ионных связей NO перестает быть парамагнитным (NO^- , NO^+). В случае образования комплексов с металлами неспаренный электрон обычно в значительной степени локализован на d -орбитали переходного металла, оксид NO , как лиганд, может стать непарамагнитным.

Согласно методу молекулярных орбиталей в молекуле NO атом азота имеет изолированную пару электронов на (5σ) -орбитали, характеризующуюся более высокой энергией связи по сравнению с атомом кислорода [20]. Поэтому адсорбция и координация наблюдаются со стороны атома азота. И только при координационной связи за счет пары (5σ) -электронов один неспаренный электрон сохраняется на азоте.

Имеются сведения о том, что радикалы NO могут быть представлены с неспаренной электронной плотностью на кислороде NO^{\cdot} , а не на азоте $\cdot\text{NO}$. Для таких радикалов (NO^{\cdot}) будет характерна малая величина расщепления a^N ($1,3 \text{ мТл} \leq a^N \leq 1,6 \text{ мТл}$) [8]. Структура NO^{\cdot} с неспаренным электроном на кислороде более соответствует его химическим свойствам, чем классическое представление об электронной структуре $\cdot\text{NO}$ с неспаренным электроном на азоте.

Появление сигнала аксиальной симметрии с $g_{\perp} = 2,002$, $g_{\parallel} = 1,94$ с небольшой величиной расщепления $^N A_{\perp} = 1,5 \text{ мТл}$ и заметное отрицательное отклонение g -фактора от g_e являются признаком принадлежности сигнала к NO [5; 8]. Полученные спектры ЭПР позволяют предположить возможность стабилизации NO на ионах титана и на кислороде кристаллической решетки TiO_2 . Искажение формы сигналов, которое наблюдается в спектрах исследованных образцов, можно объяснить заторможенностью процесса вращения радикалов NO при их нахождении в аморфной структуре TiO_2 . Соотношение ширины, интенсивности линий в спектре и расстояние между ними зависят от интенсивности вращательного движения радикалов.

Из рассмотренных данных следует вывод о том, что в образце Т-200, обладающем высокой удельной поверхностью ($350 \text{ м}^2/\text{г}$) и мезопористой структурой [1; 2], стабилизируются ПЦ на основе NO_x , различающиеся характером взаимодействия с оксидом. Наличие разных типов радикалов говорит о неоднородности структуры TiO_2 . Известно, что $\cdot\text{NO}_2$ может стабилизироваться в оксидах на ионах металла [$\text{Ti} \text{---} (\text{NO}_2)$] и на кислороде [$\text{Ti} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{NO}_2)$]. Разные способы стабилизации NO_2 приведут к появлению разной величины расщепления в спектрах линий СТС, так как электронная плотность на ядре азота в таких структурах будет неодинаковой. Однако возможны и другие несовершенства структуры TiO_x , которые приведут к появлению линейной и угловой форм адсорбции NO_x , различающихся энергетически [21]. После прогрева при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет место удаление большей части азотсодержащих продуктов, сигнал радикалов NO_x становится мал, но появляется сигнал O_3^- в результате адсорбции O_2 на центрах O^- , возникающих по реакции (2). После термообработки в аргоне NO_x -радикалов и O_3^- в образце TiO_2 нет.

Радикальная форма углерода. Интенсивный сигнал одиночной формы, наблюдаемый в спектре ЭПР образца Т-400-Аг, несомненно, принадлежит радикальной форме углерода $\cdot\text{C}\equiv$, образование которого следует ожидать при прогреве в восстановительной атмосфере углеродсодержащих примесей [22]. Форма линии поглощения, ширина и величина g -фактора позволяют делать некоторое заключение о свойствах и строении С-радикалов [23; 24]. Параметр $g = 2,0025 \pm 0,0002$ типичен для углерода, находящегося на поверхности оксидов, и может относиться к радикалам слабоконденсированного кокса с малой величиной отношения С/Н. Полная ширина на половине высоты сигналов в зависимости от температуры регистрации изменяется незначительно: $\Delta B = 0,4\text{--}0,5$ мТл при 298 К и $\Delta B = 0,5\text{--}0,6$ мТл при 77 К. Наблюдаемое небольшое уширение сигнала при 77 К может быть вызвано влиянием адсорбции кислорода, что также свидетельствует в пользу его принадлежности к поликонденсированным ароматическим радикалам [23; 24].

Амплитуда сигнала практически не зависит от температуры записи спектров, что объясняется близостью резонанса к области насыщения. Поскольку насыщение достигается при небольшом значении мощности СВЧ-поля (15–20 мВт), то это означает длительное время спин-решеточной релаксации (T_1), что может свидетельствовать в нашем случае об отсутствии взаимодействия и обмена электронами между углеродом и решеткой диоксида титана и об отсутствии проводимости в углеродном продукте, обусловленной его неупорядоченностью.

Основным продуктом термического разложения углеродсодержащих веществ в неконтролируемых условиях является сажа, а также наночастицы углерода [25]. Образование аморфного углерода с графитоподобной циклической структурой имеет место при недостатке кислорода или разложении в инертной атмосфере, что мы наблюдаем при прогреве в аргоне. Восстановительные условия способствуют полимеризации и образованию циклических структур С/Н разной протяженности и упорядоченности. В окислительной среде циклизации и упорядочения углерода не происходит, поэтому следует ожидать, что в образце Т-200 примесь углерода присутствует в основном в виде наноразмерных сферических структур, для которых характерен углерод преимущественно в sp^3 -состоянии с полностью насыщенными связями и сорбированными функциональными группами, характерными для кислой среды ($-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, OH) [25].

Парамагнитный центр Ti^{3+} . В спектре образца, прогретого в аргоне, наблюдали при большом усилении и 77 К слабый широкий ($\Delta B = 2,7$ мТл) сигнал с $g = 1,93$, который, возможно, обусловлен стабилизацией в кристаллической решетке центров Ti^{3+} , образование которых может происходить при нагревании в атмосфере аргона [26]. Для центров Ti^{3+} в d^1 -состоянии в поле октаэдрической симметрии характерно короткое время спин-решеточной релаксации, что ведет к большой ширине линии поглощения [27]. Наблюдаемый нами широкий сигнал с указанным значением g -фактора в соответствии с [28] может быть отнесен к центрам Ti^{3+} в Т-координации, возникающим при химическом восстановлении диоксида титана.

Заключение

Результаты исследований свидетельствуют о том, что при прогреве на воздухе (200 °С) газообразные продукты окисления карбида титана азотной кислотой, адсорбированные на TiO_2 , формируют радикальные формы NO_2 , NO_2^- , NO , их образованием можно объяснить сохранение рентгеноаморфной фазы в образце Т-200 и высокую дисперсность частиц (4 нм). Регистрация ПЦ Ti^{3+} и O_3^- в спектрах образцов, прогретых при 400 °С в аргоне и на воздухе соответственно, свидетельствует о нестехиометрии диоксида титана, сформированного из $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при этой температуре прогрева. Наличие радикальных форм $\cdot\text{C}\equiv$, наряду с другими углеродсодержащими продуктами (CO , COO^-), регистрируемыми инфракрасной спектроскопией [1; 2], может сказываться как на формировании кристаллической структуры образцов TiO_2 , так и их фотохимической активности.

Библиографические ссылки

1. *Poznyak S., Ovodok E., Maltanova A., et al.* Synthesis and characterization of efficient TiO_2 mesoporous photocatalysts // ANM-2016 : proc. of VII Intern. conf. on advanced nanomaterials (Aveiro, 25–27 July, 2016). Aveiro, 2016. P. 31.
2. *Оводок Е. А., Ивановская М. И., Позняк С. К. и др.* Синтез и структурная характеристика мезопористого диоксида титана // Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина (Нано-2016) : материалы V Междунар. науч. конф. (Минск, 22–25 нояб. 2016 г.). Минск, 2016. С. 181–183.
3. *Shieh D. L., Li J. S., Shieh M. J., et al.* A novel approach to mesoporous anatase TiO_2 : Oxidation of TiC by nitric acid // Micro-porous mesoporous mater. 2007. Vol. 98, issues 1–3. P. 339–343.
4. *Эткинс П., Саймонс М.* Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., 1970.
5. *Mizokawa Y., Nakamura S.* ESR study of the oxygen, hydrogen and nitrogen oxide on tin dioxide // Jpn. J. Appl. Phys. 1974. Vol. 13, suppl. 2-2. P. 253–256.

6. Lunsford J. H. ESR of adsorbed oxygen species // *Catal. Rev.* 1973. Vol. 8, № 1. P. 135–157.
7. Hoff J. Formation of paramagnetic surface species during the oxidation of nonstoichiometric TiO₂(A), SnO₂, and ZnO // *J. Catal.* 1968. Vol. 11, issues 1–3. P. 277–279.
8. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975.
9. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G. The features of thin film and ceramic sensors for the detection of CO and NO₂ // *Sens. Actuators B.* 2000. Vol. 68. P. 344–350.
10. Кравчук Л. С., Уголев И. И., Козлов Н. С. и др. Текстуальные и парамагнитные свойства аморфного оксида алюминия // *React. Kinet., Mech. Catal.* 1984. Vol. 25, issues 1–2. P. 55–58.
11. Исмаилов Э. Г., Максимов Н. Г., Ануфриенко В. Ф. Изучение методом ЭПР окислов азота, стабилизированных в TiO₂ // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1976. № 5. С. 272–276.
12. Iyengar R. D., Rao V. V. S. Electron spin resonance of nitrogen dioxide (NO₂) adsorbed on zinc oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. Vol. 90, issue 12. P. 3267–3269.
13. Iyengar R. D., Kellerman R. ESR studies on the role of ammonia in promoting radical species in precipitated titanium dioxide // *J. Colloid Interface Sci.* 1971. Vol. 35, issue 3. P. 424–433.
14. Szabo Z. G., Stone F. S., Klier K., et al. General discussions // *J. Discussions Faraday Soc.* 1966. Vol. 41. P. 305–327.
15. Valentin C., Pacchioni G., Selloni A., et al. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, issue 23. P. 11414–11419.
16. Mei P., Henderson M., Kassiba A., et al. EPR study of nitrogen-doped mesoporous TiO₂ powders // *J. Phys. Chem. Solids.* 2010. Vol. 71, issue 1. P. 1–6.
17. Ларионов С. В. Некоторые новые тенденции в химии координационных соединений металлов с нитроксильными радикалами // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1990. № 3. С. 34–39.
18. Швец В. А. Применение ЭПР и УФ-спектроскопии к исследованию координационно ненасыщенных ионов переходных элементов на поверхности катализаторов // *Успехи химии.* 1986. Т. 55, № 3. С. 427–449.
19. Ильичев А. Н., Ухарский А. А., Мартышак В. А. Взаимодействие смеси NO + O₂ с цеолитом Cu/ZSM-5 по данным ЭПР и ИК-спектроскопии in situ // *Кинетика и катализ.* 1997. Т. 38, № 3. С. 425–431.
20. Грей Г. Электроны и химическая связь. М., 1967.
21. Davydov A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces.* Chichester, 2003.
22. Буянов Р. Л. Закоксование катализаторов. Новосибирск, 1983.
23. Полубояров В. А., Андриюшкова О. В., Авакумов Е. Г. и др. Изменение структуры и состава углей и керогенов под воздействием механической активации по данным ЭПР и пиролиза // *Сиб. хим. журн.* 1991. № 6. С. 136–141.
24. Полубояров В. А., Андриюшкова О. В., Булынникова М. Ю. и др. Изменение структуры и состава органических веществ под действием электронного облучения // *Сиб. хим. журн.* 1992. № 2. С. 118–124.
25. Кричко А. А., Навалихина М. Д. Катализаторы на основе активированных углей, технология органических веществ // *Итоги науки и техники.* М., 1977. Т. 4. С. 95–111.
26. Diebold U. The Surface science of titanium dioxide // *Surf. Sci. Rep.* 2003. Vol. 48. P. 53–229.
27. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., 1970.
28. Авакумов Е. Г., Ануфриенко В. Ф., Восель С. В. и др. Исследование структурных изменений в механически активированных оксидах титана и ванадия методом ЭПР // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1987. Вып. 1, № 2. С. 41–48.

References

1. Poznyak S., Ovodok E., Maltanova A., et al. Synthesis and characterization of efficient TiO₂ mesoporous photocatalysts. *ANM-2016* : proc. of VII Intern. conf. on advanced nanomaterials (Aveiro, 25–27 July, 2016). Aveiro, 2016. P. 31.
2. Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Poznyak S. K., et al. [Synthesis and structural characterization of mesoporous titanium dioxide]. *Nanostrukturnye materialy – 2016: Belarus' – Rossiya – Ukraina (Nano-2016)* : materialy V Mezhdunar. nauchn. konf. (Minsk, 22–25 Novemb., 2016). Minsk, 2016. P. 181–183 (in Russ.).
3. Shieh D. L., Li J. S., Shieh M. J., et al. A novel approach to mesoporous anatase TiO₂: Oxidation of TiC by nitric acid. *Micro-porous mesoporous mater.* 2007. Vol. 98, issues 1–3. P. 339–343. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.09.039.
4. Etkins P., Saimons M. [EPR spectra and structure of inorganic radicals]. Moscow, 1970 (in Russ.).
5. Mizokawa Y., Nakamura S. ESR study of the oxygen, hydrogen and nitrogen oxide on tin dioxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1974. Vol. 13, suppl. 2-2. P. 253–256.
6. Lunsford J. H. ESR of adsorbed oxygen species. *Catal. Rev.* 1973. Vol. 8, No. 1. P. 135–157.
7. Hoff J. Formation of paramagnetic surface species during the oxidation of nonstoichiometric TiO₂(A), SnO₂, and ZnO. *J. Catal.* 1968. Vol. 11, issues 1–3. P. 277–279. DOI: 10.1016/0021-9517(68)90047-X.
8. Vertts J., Bolton J. [The theory and practical applications of EPR]. Moscow, 1975 (in Russ.).
9. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G. The features of thin film and ceramic sensors for the detection of CO and NO₂. *Sens. Actuators B.* 2000. Vol. 68. P. 344–350. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00455-X.
10. Kravchuk L. S., Ugolev I. I., Kozlov N. S., et al. [Textural and paramagnetic properties of amorphous alumina]. *React. Kinet., Mech. Catal.* 1984. Vol. 25, issues 1–2. P. 55–58. DOI: 10.1007/BF02076539 (in Russ.).
11. Ismailov E. G., Maksimov N. G., Anufrienko V. F. [Study of nitrogen oxides, stabilized in TiO₂, by EPR method]. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. khim.* 1976. No. 5. P. 272–276 (in Russ.).
12. Iyengar R. D., Rao V. V. S. Electron spin resonance of nitrogen dioxide (NO₂) adsorbed on zinc oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1968. Vol. 90, issue 12. P. 3267–3269. DOI: 10.1021/ja01014a068.
13. Iyengar R. D., Kellerman R. ESR studies on the role of ammonia in promoting radical species in precipitated titanium dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* 1971. Vol. 35, issue 3. P. 424–433. DOI: 10.1016/0021-9797(71)90142-1.
14. Szabo Z. G., Stone F. S., Klier K., et al. General discussions. *J. Discussions Faraday Soc.* 1966. Vol. 41. P. 305–327. DOI: 10.1039/DF9664100305.
15. Valentin C., Pacchioni G., Selloni A., et al. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations. *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, issue 23. P. 11414–11419. DOI: 10.1021/jp051756t.

16. Mei P., Henderson M., Kassiba A., et al. EPR study of nitrogen-doped mesoporous TiO₂ powders. *J. Phys. Chem. Solids*. 2010. Vol. 71, issue 1. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.jpcs.2009.08.002.
17. Larionov S. V. [Some new trends in the chemistry of coordination compounds of metals with nitroxyl radicals]. *Izv. SO Akad. Nauk SSSR. Ser. khim. nauk*. 1990. No. 3. P. 34–39 (in Russ.).
18. Shvets V. A. [Application of Electron Paramagnetic Resonance and Ultraviolet Spectroscopy to the Study of Coordination-unsaturated Transition Metal Ions on the Surfaces of Catalysts]. *Usp. Khim.* 1986. Vol. 55, No. 3. P. 427–449. DOI: 10.1070/RC1986v055n03ABEH003182 (in Russ.).
19. Ilichev A. N., Uharskiy A. A., Martyshak V. A. Interaction of NO + O₂ mixture with a Cu/ZSM-5 zeolite according to the ESR and IR spectroscopy data in situ. *Kinet. katal.* 1997. Vol. 38, No. 3. P. 425–431 (in Russ.).
20. Grey G. [Electrons and chemical bonding]. Moscow, 1967 (in Russ.).
21. Davydov A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Chichester, 2003.
22. Buyanov R. L. [Coking of catalysts]. Novosibirsk, 1983 (in Russ.).
23. Polubojarov V. A., Andrjushkova O. V., Avvakumov E. G., et al. [ESR and pyrolysis studies of the coals and kerogens composition and structure changes under the action of mechanochemical activation]. *Sib. khim. zh.* 1991. No. 6. P. 136–141 (in Russ.).
24. Polubojarov V. A., Andrjushkova O. V., Bulynnikova M. Y., et al. [ESR and pyrolysis studies of the organic-substance composition and structure changes after electron-irradiation]. *Sib. khim. zh.* 1992. No. 2. P. 118–124 (in Russ.).
25. Krichko A. A., Navalikhina M. D. [Catalysts based on activated carbons]. *Itogi nauki tekhn.* Moscow, 1977. Vol. 4. P. 95–111 (in Russ.).
26. Diebold U. The Surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 2003. Vol. 48. P. 53–229. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
27. Kerrington A., Mak-Lechlan E. [Magnetic resonance and its application in chemistry]. Moscow, 1970 (in Russ.).
28. Avvakumov E. G., Anufrienko V. F., Vaucelles S. V., et al. [Study structural changes in the mechanically activated oxide of titanium and vanadium by ESR method]. *Izv. SO Akad. Nauk SSSR. Ser. khim. nauk*. 1987. Issue 1, No. 2. P. 41–48 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 27.03.2017.
Received by editorial board 27.03.2017.