

УДК 546.824-31;544.169

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДЕФЕКТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Н. Е. БОБОРИКО<sup>1)</sup>, Д. В. СВИРИДОВ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

За счет химического восстановления  $TiO_2$ , синтезированного золь-гель методом, получен наноразмерный черный диоксид титана анатазной модификации, характеризующийся наличием большого количества кислородных вакансий и выраженным примесным поглощением. Полупроводниковые химические газовые сенсоры на основе полученного высокодефектного диоксида титана демонстрируют высокий выходной сигнал по отношению к парам этилового спирта, который дополнительно значительно возрастает в условиях актиничного облучения.

**Ключевые слова:** черный диоксид титана; анатаз; кислородные вакансии; газочувствительные свойства; этанол.

**Благодарность.** Данная работа была выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X19M-046).

## SYNTHESIS, STRUCTURAL FEATURES AND GAS-SENSING PROPERTIES OF HIGHLY DEFECTIVE TITANIUM DIOXIDE

N. E. BOBORIKO<sup>a</sup>, D. V. SVIRIDOV<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: N. E. Boboriko (boboriko@bsu.by)

By the chemical reduction of sol-gel synthesized  $TiO_2$ , nanoscale black titanium dioxide in anatase modification, characterized by the presence of large quantity of oxygen vacancies and pronounced extrinsic absorption, was obtained. Semiconducting chemical gas sensors on the basis of the obtained highly defective titanium dioxide demonstrate high output value towards ethanol vapor. The output value significantly increases additionally under actinic radiation conditions.

**Keywords:** black titanium dioxide; anatase; oxygen vacancies; gas sensing properties; ethanol.

**Acknowledgements.** This work was partially supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (contract No. Kh19M-046).

### Образец цитирования:

Боборико НЕ, Свиридов ДВ. Синтез, структурные особенности и газочувствительные свойства высокодефектного диоксида титана. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;2:89–97.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-89-97>

### For citation:

Boboriko NE, Sviridov DV. Synthesis, structural features and gas-sensing properties of highly defective titanium dioxide. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;2:89–97. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-89-97>

### Авторы:

**Наталья Евгеньевна Боборико** – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.  
**Дмитрий Вадимович Свиридов** – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор; декан химического факультета.

### Authors:

**Natalia E. Boboriko**, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.  
[boboriko@bsu.by](mailto:boboriko@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0002-4794-7424>  
**Dmitry V. Sviridov**, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; dean of the faculty of chemistry.  
[sviridov@bsu.by](mailto:sviridov@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0003-4650-6122>



## Введение

Модификация электронной структуры диоксида титана, в первую очередь за счет изменения ширины запрещенной зоны и расширения области оптического поглощения  $\text{TiO}_2$ , считается важной прикладной задачей как в области фотокатализа, так и при создании высокоэффективных катализаторов и газовых сенсоров. В большинстве случаев изменение электронных свойств  $\text{TiO}_2$  является следствием его легирования неметаллами C, N, F, I, S [1–7], металлами Pt, Ag, Fe, Cu [8–14], неметаллами и металлами одновременно [15; 16]. Среди неметаллов наиболее перспективным с точки зрения изменения области оптического поглощения  $\text{TiO}_2$  считается азот, поскольку атомы N и O характеризуются сходным размером, следовательно, возможно эффективное замещение атомов кислорода в решетке  $\text{TiO}_2$  на атомы азота с формированием  $2p$ -орбиталями азота локализованных состояний вблизи потолка зоны проводимости внутри запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  [3; 15].

В настоящее время известны материалы на основе нелегированного диоксида титана с измененной электронной структурой, способные поглощать излучение видимой области спектра [17–26]. Данные материалы имеют нехарактерный для диоксида титана темно-коричневый, серый или черный цвет, в связи с чем в научной литературе за ними закрепилось название «черный диоксид титана». Расширение области оптического поглощения в этом случае является следствием формирования в структуре  $\text{TiO}_2$  большого количества кислородных вакансий и дефектов  $\text{Ti}^{3+}$ , которые создают дополнительные энергетические уровни внутри запрещенной зоны [18; 19; 22].

Предложены различные способы получения черного диоксида титана: термическая обработка диоксида титана в водороде при нормальном или повышенном давлении [18], химическое восстановление  $\text{TiO}_2$  алюминием, цинком, борогидридом натрия [23], электрохимическое восстановление  $\text{TiO}_2$  [24], химическое окисление гидрида титана  $\text{TiH}_2$  перекисью водорода [23], анодирование титана с последующим обжигом в различных атмосферах (Ar,  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) [17; 25], длительная ультразвуковая обработка  $\text{TiO}_2$  при высокой мощности излучения [26].

Образование высокодефектной структуры с измененными электронными свойствами наряду с высокой термической и химической стабильностью диоксида титана делает черный  $\text{TiO}_2$  перспективным материалом для фотокаталитических приложений, применения в литий-ионных аккумуляторах [27] и каталитических системах. В то же время в литературе не обсуждается возможность таких специфических каталитических приложений черного диоксида титана, как использование в качестве газочувствительного материала в химических сенсорах, несмотря на перспективы улучшения рецепторной и преобразовательной функций.

Цель данной работы – изучение структурных, морфологических и оптических характеристик черного диоксида титана, полученного химическим восстановлением синтезированного золь-гель методом  $\text{TiO}_2$ , а также исследование газочувствительных свойств сенсоров на основе синтезированных оксидных материалов по отношению к парам этанола.

## Материалы и методы

Синтез черного диоксида титана проводился в две стадии. На первой стадии был получен золь гидрата диоксида титана осаждением из водного раствора тетрахлорида титана в соляной кислоте. В качестве осадителя использовался водный раствор аммиака. Полученный осадок тщательно промывался от хлорид-ионов дистиллированной водой при центрифугировании, после чего подвергался ультразвуковой обработке с добавлением азотной кислоты в качестве стабилизатора. В результате получался устойчивый к седиментации золь  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с молярной концентрацией  $\text{TiO}_2$  в диапазоне 0,4–0,5 моль/л.

Далее синтезированный золь переводился в ксерогель высушиванием золя при 80 °С в течение 12 ч. Свежеполученный ксерогель использовался для получения черного диоксида титана химическим восстановлением в присутствии имидазола и концентрированной соляной кислоты при температуре 450 °С. Для этого навеска ксерогеля диоксида титана смешивалась с навеской имидазола в массовом соотношении 1 : 2, к смеси добавлялась концентрированная соляная кислота в мольном соотношении  $n(\text{TiO}_2) / n(\text{HCl}) = 1 : 1$ , после чего смесь прогревалась при 450 °С. Сгорание имидазола в атмосфере HCl приводит к образованию газов-восстановителей CO и NO, что обеспечивает необходимые условия для восстановления диоксида титана и формирования дефектной структуры. Прогрев в течение 1 ч приводит к образованию черного порошка. Повышение температуры прогрева либо времени температурной обработки при 450 °С не приводит к образованию черного диоксида титана, в результате термообработки образуется светло-коричневый порошок. Также синтез черного  $\text{TiO}_2$  происходит лишь при использовании свеже синтезированного диоксида титана, что связано с возможностью получения золь-гель

методом наноразмерного высокопористого порошка  $\text{TiO}_2$  со стабилизированными в метастабильном координационном окружении ионами титана, способными претерпевать восстановление.

Фазовый состав синтезированных оксидных материалов исследовался методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ порошков проводился путем записи дифрактограмм на приборе PANalytical (Великобритания) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. ИК-спектры пропускания записывались на спектрофотометре SPECORD 75IR (Германия) в интервале частот 400–4000  $\text{см}^{-1}$ .

Дефектная структура оксидных материалов исследовалась методом ЭПР-спектроскопии на спектрометре RadioPan SE/X-2543 (Польша) с резонатором  $H_{102}$  в  $X$ -диапазоне при комнатной температуре в темноте на воздухе. Максимальная мощность сверхвысокочастотного электромагнитного излучения составляла 70 мВт. Постоянное магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц и амплитудой 0,1 мТл. В спектрометре частота клистрона автоматически стабилизировалась по частоте  $H_{102}$ -резонатора с образцом и регистрировалась частотомером ЧЗ-34. Скорость сканирования индукции  $B$  постоянного магнитного поля при регистрации резонанса не превышала 10 мТл/мин. Чувствительность ЭПР-спектрометра составляла  $3 \cdot 10^{12}$  спин/мТл.

Морфологические особенности синтезированных материалов исследовались методом сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1420, а также просвечивающего электронного микроскопа LEO-906E (*Carl Zeiss*, Германия).

Спектры отражения исходного  $\text{TiO}_2$  и черного диоксида титана в виде порошкообразных проб записывались на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M40 (Германия), снабженном приставкой для измерения отражения с фотометрическим шаром радиусом 110 мм. Приставка позволяет измерять коэффициент отражения твердых образцов в спектральной области 220–910 нм.

Технология формирования чувствительных элементов сенсоров описана в работе [28]. Выходной сигнал сенсора ( $\Delta U$ ) в качестве основной газочувствительной характеристики одноэлектродных полупроводниковых химических газовых сенсоров на основе синтезированных оксидных материалов определялся как разность между значениями напряжения на сенсоре в чистом воздухе и в газовой смеси этанол – воздух (1,0 об. %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). УФ-индуцированные газочувствительные свойства изучались при облучении рабочего тела сенсора ультрафиолетовым диодом мощностью 1 Вт с длиной волны излучения 365 нм и плотностью потока 2 мВт/см<sup>2</sup>.

## Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 следует, что термообработка  $\text{TiO}_2$  в присутствии имидазола приводит к существенному изменению оптических свойств оксидных образцов и значительному повышению коэффициента оптического поглощения в видимой области спектра по сравнению с исходным диоксидом титана. Анализ спектров отражения с помощью соотношения Кубелки – Мунка в координатах «модифицированная функция Кубелки – Мунка  $F(R)$  и энергия фотонов» [29] (см. рис. 1, б) позволяет определить изменение оптической ширины запрещенной зоны в высокодефектном диоксиде титана. Как следует из анализа зависимости функции Кубелки – Мунка от энергии фотонов, оптическая ширина запрещенной зоны в черном диоксиде титана составляет 2,94 эВ, тогда как оптическая ширина запрещенной зоны в исходном диоксиде титана 3,22 эВ. Таким образом, модифицирование электронной структуры  $\text{TiO}_2$  в результате термообработки в восстановительной среде затрагивает как фундаментальное, так и появляющееся примесное поглощение.

Динамика изменения фазового состава  $\text{TiO}_2$ , полученного золь-гель методом, в процессе термообработки в присутствии имидазола по данным рентгеновской дифракции представлена на рис. 2. Как следует из приведенных рентгенограмм, во всех случаях образуется анатазная модификация диоксида титана, причем увеличение времени прогрева оксидного материала при температуре 450 °С не влияет на фазовый состав диоксида титана, однако изменяет его степень кристалличности.

Морфология черного диоксида титана незначительно отличается от морфологии исходного диоксида титана (рис. 3). Порошки состоят из агломератов с размерами от 60 нм до 4 мкм, которые, в свою очередь, являются совокупностью наноразмерных сферических частиц диоксида титана со средней величиной 5 нм (рис. 4).

ЭПР-спектроскопия материалов на основе диоксида титана указывает на присутствие большого количества парамагнитных центров в черном диоксиде титана, тогда как в ЭПР-спектре исходного  $\text{TiO}_2$ , полученного золь-гель методом, сигналы от парамагнитных центров отсутствуют (рис. 5, а). Как следует из анализа спектров ЭПР, для образца черного диоксида титана, полученного прогревом с имидазолом в течение 1 ч при 450 °С, характерно наличие широкого сигнала  $\Delta H = 4,77$  Гс, соответствующего значению  $g$ -фактора, равному 2,003. Анализ литературных данных указывает на то, что

это значение  $g$ -фактора соответствует кислородным вакансиям, захватившим электрон [17; 30–31]. Симметрия центральной линии спектра ЭПР черного диоксида титана означает, что образец является проводящим. В ЭПР-спектре диоксида титана, прогретого в присутствии имидазола в течение 3 ч при 450 °С (см. рис. 5, б), сигнал, соответствующий значению  $g$ -фактора, равному 2,003, имеет значительно меньшую интенсивность, что указывает на снижение количества данных парамагнитных центров в образце с увеличением времени прогрева. Это может быть связано с тем, что при длительном прогревании происходит полное разложение имидазола, создающего восстановительную атмосферу при прогреве, с постепенным восстановлением малодефектной структуры  $\text{TiO}_2$  в воздушной атмосфере.

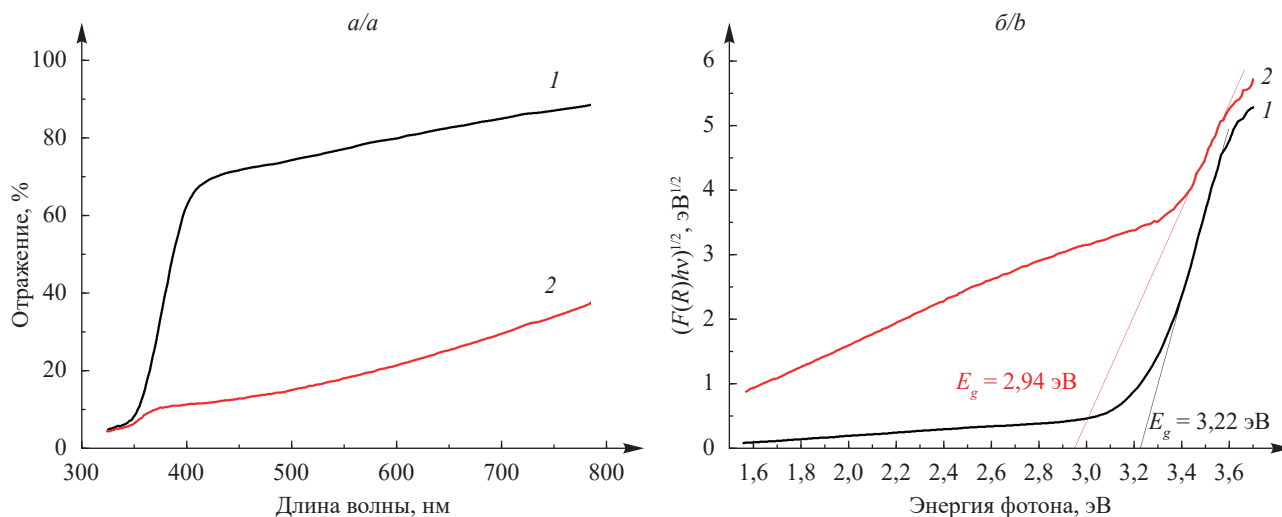


Рис. 1. Спектры диффузного отражения (а) и графики зависимости функции Кубелки – Мунка от энергии фотона (б) для оксидных материалов: 1 – исходный  $\text{TiO}_2$ ; 2 – черный  $\text{TiO}_2$

Fig. 1. Diffuse reflectance spectra (a) and Kubelka – Munk function versus photon energy plot (b) for oxide materials: 1 – initial  $\text{TiO}_2$ ; 2 – black  $\text{TiO}_2$

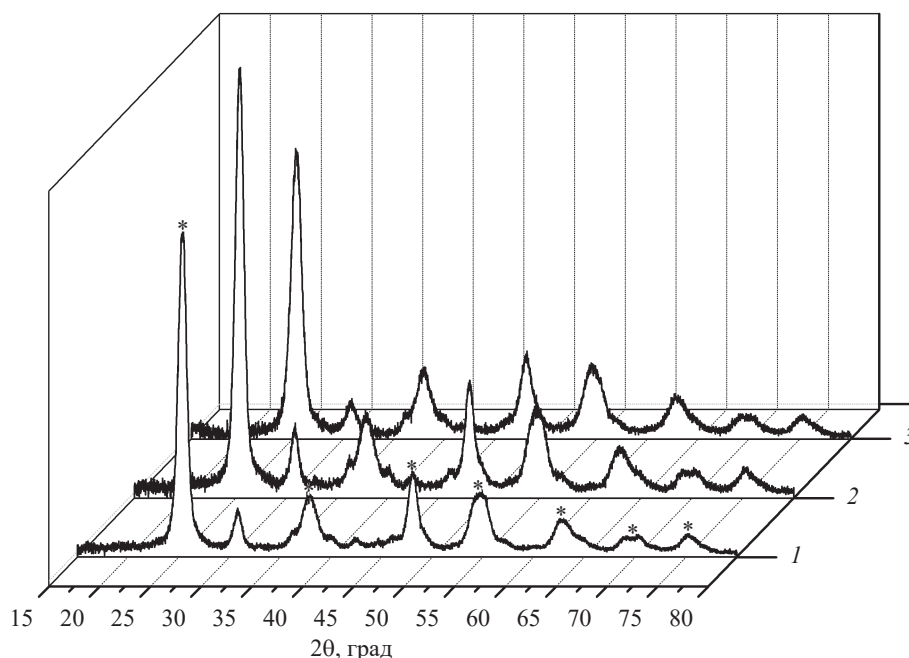


Рис. 2. Рентгенограммы оксидных материалов:

1 – исходный  $\text{TiO}_2$ , полученный золь-гель методом, прогретый при 450 °С в течение 1 ч; 2 –  $\text{TiO}_2$ , прогретый с имидазолом при 450 °С в течение 3 ч; 3 –  $\text{TiO}_2$ , прогретый с имидазолом при 450 °С в течение 1 ч; \* – анатазная кристаллическая модификация  $\text{TiO}_2$

Fig. 2. XRD patterns of the oxide materials: 1 – initial  $\text{TiO}_2$ , synthesized by sol-gel method and heated at 450 °С for 1 h; 2 –  $\text{TiO}_2$ , heated with imidazole at 450 °С for 3 h; 3 –  $\text{TiO}_2$ , heated with imidazole at 450 °С for 1 h; \* – anatase crystalline modification of  $\text{TiO}_2$

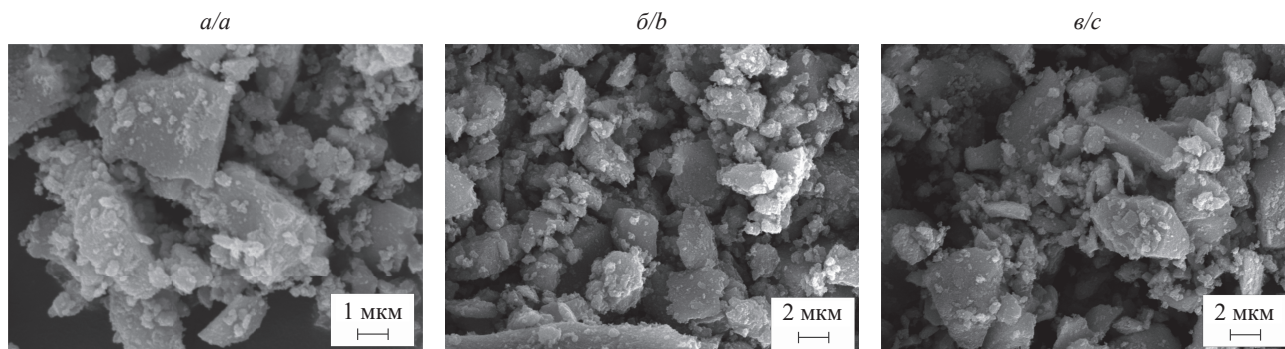


Рис. 3. СЭМ-изображения оксидных материалов: исходный  $\text{TiO}_2$  (а);  $\text{TiO}_2$ , прогретый в присутствии имидазола при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (б);  $\text{TiO}_2$ , прогретый в присутствии имидазола при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (в)

Fig. 3. SEM images of the oxide materials: initial  $\text{TiO}_2$  (a);  $\text{TiO}_2$ , heated with imidazole at  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h (b);  $\text{TiO}_2$ , heated with imidazole at  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 3 h (c)

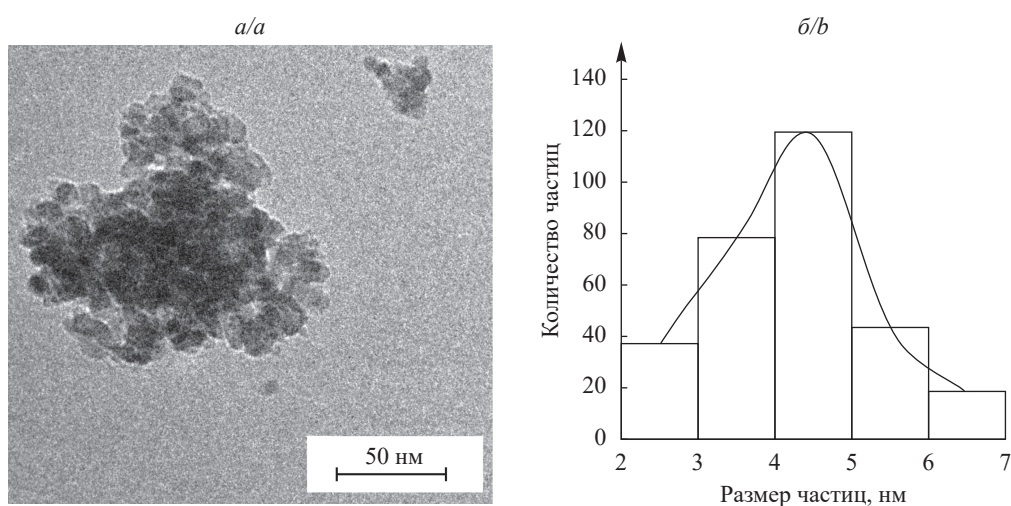


Рис. 4. ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам  $\text{TiO}_2$ , прогретого в присутствии имидазола при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (б)

Fig. 4. TEM image (a) and particle size distribution histogram of  $\text{TiO}_2$ , heated with imidazole at  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h (b)

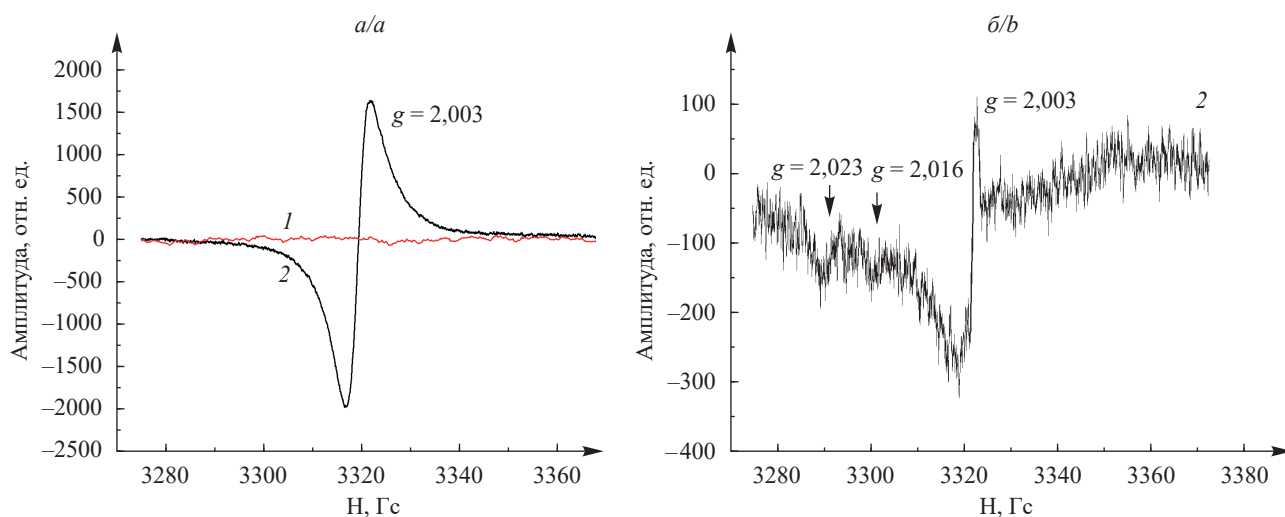


Рис. 5. ЭПР-спектры оксидных материалов, полученных прогревом при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (а) и 3 ч (б): 1 – исходный  $\text{TiO}_2$ ; 2 – черный  $\text{TiO}_2$ . Температура записи спектров  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 5. ESR spectra of the oxide materials, obtained by heating at  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h (a) and for 3 h (b): 1 – initial  $\text{TiO}_2$ ; 2 – black  $\text{TiO}_2$ . Spectra were recorded at  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Анализ спектра ЭПР диоксида титана, прогретого в присутствии имидазола в течение 3 ч, представленного на рис. 5, б, позволяет выделить тонкую структуру в спектре – линии со значениями  $g$ -фактора:  $g = 2,023$  и  $g = 2,016$ . На основе литературных данных можно идентифицировать соответствующие парамагнитные центры как кислородные анион-радикалы  $O_2^-$  и  $O^-$  [32–35]. Наличие данных сигналов в ЭПР-спектре указывает на адсорбцию кислорода на поверхности оксида с последующим захватом электрона проводимости. Присутствие этих сигналов в ЭПР-спектре черного диоксида титана (см. рис. 5, а) зафиксировать нельзя, так как их положение попадает в область широкого сигнала от кислородных вакансий.

Зафиксированное методом ЭПР-спектроскопии наличие большого количества кислородных вакансий, захвативших электрон и являющихся, по сути,  $F$ -центрами, ответственно за формирование темной окраски черного диоксида титана. Однако существует возможность формирования окраски оксидного материала и за счет продуктов разложения имидазола, в частности углерода. Широкий ЭПР-сигнал со значением  $g$ -фактора, равным 2,003, может быть приписан и «оборванным связям» углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации [36; 37]. Однако в ИК-спектрах оксидных материалов, представленных на рис. 6, не наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям связей  $C-C$  и  $C=C$ . Кроме того, присутствие широкого сигнала со значением  $g$ -фактора 2,003, приписываемого кислородным вакансиям, фиксируется в спектрах ЭПР черного диоксида титана, методы получения которого не могут приводить к образованию углерода в качестве продукта разложения прекурсора, например полученного методом обработки диоксида титана в водородной плазме [17].

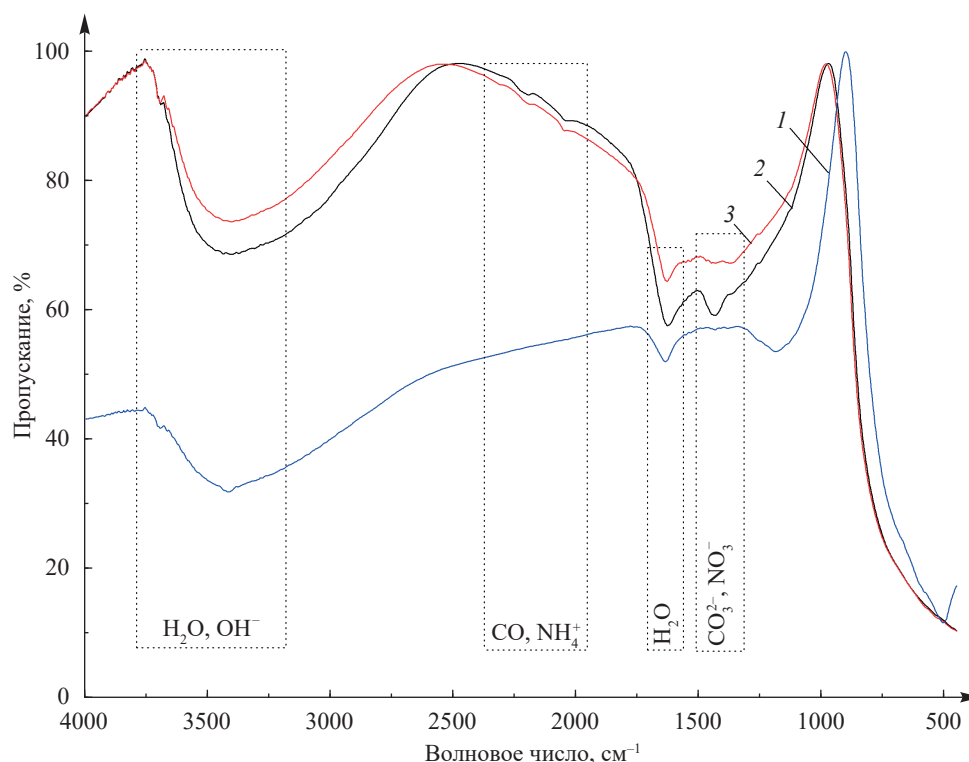


Рис. 6. ИК-спектры оксидных материалов:  
1 – исходный  $TiO_2$ ; 2 –  $TiO_2$ , прогретый в присутствии имидазола при 450 °C в течение 1 ч;  
3 –  $TiO_2$ , прогретый в присутствии имидазола при 450 °C в течение 3 ч

Fig. 6. IR spectra of the oxide materials:  
1 – initial  $TiO_2$ ; 2 –  $TiO_2$ , heated with imidazole at 450 °C for 1 h;  
3 –  $TiO_2$ , heated with imidazole at 450 °C for 3 h

Образование большого количества кислородных вакансий, которые фиксируются методом ЭПР при комнатной температуре, может быть связано не только с формированием восстановительной атмосферы при сгорании имидазола, но и эффективной адсорбции молекул имидазола на поверхность диоксида титана до начала процесса горения. Благодаря амфотерности и особенностям химического строения молекулы имидазола могут адсорбироваться на поверхности  $TiO_2$  с образованием как водородных связей с поверхностными гидроксильными группами и адсорбированными молекулами воды, так и прочной координационной связи с льюисовскими кислотными поверхностными центрами – координационно

ненасыщенными ионами  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$ , которые в большом количестве формируются в диоксиде титана, полученном золь-гель методом. Последующее окисление молекул имидазола приводит к нарушению структуры диоксида титана и формированию большого количества вакансий, а образование восстановительной атмосферы при горении имидазола предотвращает возобновление структуры диоксида титана кислородом воздуха.

Анализ данных ИК-спектроскопии (см. рис. 6) позволяет заключить, что прогрев диоксида титана в присутствии имидазола и соляной кислоты приводит к возрастанию количества адсорбированной воды и поверхностных ОН-групп. Наблюдается увеличение интенсивности широкого пика в диапазоне  $3200-3650\text{ см}^{-1}$ , соответствующего валентным колебаниям в молекуле  $H_2O$ , а также отмечается рост интенсивности пика в диапазоне  $1620-1630\text{ см}^{-1}$ , связанными с деформационными колебаниями в молекуле  $H_2O$ . В ИК-спектрах оксидных материалов, прогретых в присутствии имидазола, фиксируются дополнительные пики, отсутствующие на ИК-спектрах исходного диоксида титана, соответствующие колебаниям в ионах  $NO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  и молекуле  $CO$ , которые, являясь продуктами разложения имидазола, присутствуют на поверхности  $TiO_2$  в адсорбированном виде.

Наличие большого количества кислородных вакансий изменяет электронное строение и оптические свойства диоксида титана. При этом кислородные вакансии с захваченным электроном формируют донорные уровни вблизи дна зоны проводимости, за счет чего возможны снижение ширины запрещенной зоны диоксида титана и расширение области оптического поглощения в видимую и даже ближнюю ИК-область (см. рис. 1). Большое количество кислородных вакансий может влиять на процессы переноса заряда в  $TiO_2$ , а также сдвигать положение уровня Ферми к зоне проводимости, что должно оказывать влияние на газочувствительные свойства полупроводниковых газовых сенсоров на основе  $TiO_2$ . На рис. 7 представлены выходные характеристики полупроводниковых химических газовых сенсоров на основе диоксида титана по отношению к парам этилового спирта. Из рис. 7 следует, что сенсор на основе исходного (невосстановленного) диоксида титана характеризуется низким значением выходного сигнала, тогда как черный диоксид титана может рассматриваться как эффективный материал для формирования газочувствительных слоев сенсора, чувствительного к парам  $C_2H_5OH$ . Анализ УФ-индуцированных газочувствительных свойств исследованных сенсоров показывает, что как для исходного, так и для восстановленного (черного)  $TiO_2$  отмечается увеличение выходного сигнала сенсора при облучении УФ-светом, причем для черного диоксида титана наблюдается возрастание выходного сигнала в 3 раза.

Из анализа вольт-амперных характеристик сенсоров на основе исходного диоксида титана и черного  $TiO_2$  следует, что формирование высокодефектной структуры  $TiO_2$  приводит к увеличению выходного сигнала сенсора по отношению к парам этилового спирта, что связано с изменением рецепторной и преобразовательной функций газочувствительного материала. Рецепторная функция газочувствительного материала заключается в его способности взаимодействовать с детектируемыми молекулами из газовой фазы. Присутствующие в черном диоксиде титана кислородные вакансии, а также образующиеся дефекты  $Ti^{3+}$  могут выступать в качестве дополнительных центров адсорбции молекул этанола. В свою очередь, преобразовательная функция связана со способностью газочувствительного материала преобразовывать сигнал, вызванный химическим взаимодействием определяемого газа и поверхности оксида, в электрический сигнал. При рассмотрении данной функции наибольшее внимание уделяется величине межзеренных барьеров Шоттки: чем ниже энергетические барьеры, тем лучше преобразовательная функция материала. Образование барьеров Шоттки связано с формированием в полупроводниковых частицах области пространственного заряда (обедненного электронами слоя) вследствие адсорбции на поверхности  $TiO_2$  молекулярного кислорода с последующим захватом электронов проводимости с образованием кислородных анион-радикалов  $O_2^-$  и  $O^-$ , зафиксированных методом ЭПР-спектроскопии.

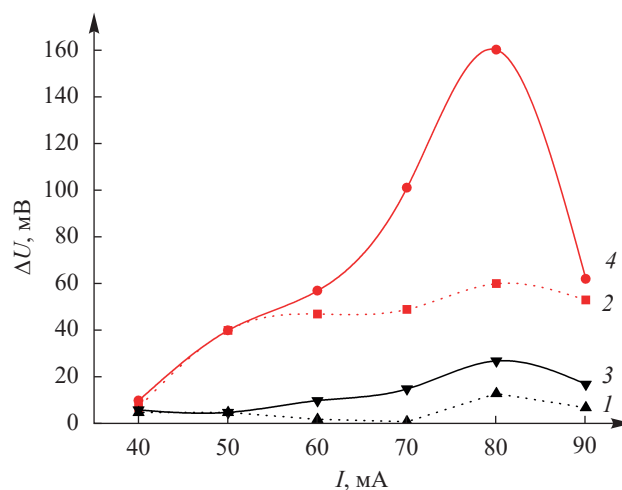


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики полупроводниковых газовых сенсоров на основе диоксида титана в этанол-воздушной среде: 1 – исходный  $TiO_2$ ; 2 – черный  $TiO_2$ ; 3 – исходный  $TiO_2$  при облучении УФ-светом; 4 – черный  $TiO_2$  при облучении УФ-светом

Fig. 7. Current-voltage characteristics of the semiconducting gas sensors on the basis of titanium dioxide under ethanol-air ambient: 1 – initial  $TiO_2$ ; 2 – black  $TiO_2$ ; 3 – initial  $TiO_2$  with UV light irradiation; 4 – black  $TiO_2$  with UV light irradiation

УФ-облучение приводит к снижению величины межзеренного барьера Шоттки между частицами оксида, что и обеспечивает улучшение преобразовательной функции газочувствительного материала. В свою очередь, возрастание концентрации неравновесных носителей заряда при облучении черного диоксида титана (в том числе за счет задействования примесных состояний) увеличивает выходной сигнал сенсора в присутствии газов-восстановителей, в частности паров этанола.

### Заключение

Химическое восстановление диоксида титана, синтезированного золь-гель методом, позволяет получить высокодефектный черный  $\text{TiO}_2$  в виде анатазной фазы с модифицированными оптическими и газочувствительными свойствами. Установлено, что в структуре черного диоксида титана присутствует большое количество кислородных вакансий и связанных анион-радикалов  $\text{O}_2^-$ , в результате чего в запрещенной зоне формируется высокая концентрация примесных состояний. Данные структурные и энергетические особенности черного диоксида титана оказывают непосредственное влияние на газочувствительные свойства оксидного материала, вследствие чего сенсоры на основе черного диоксида титана демонстрируют высокую чувствительность по отношению к парам этанола (величина выходного сигнала в 6 раз выше, чем в случае сенсоров на основе  $\text{TiO}_2$ , полученного золь-гель методом). При облучении сенсорного элемента наблюдается значительное (более чем в 3 раза при использованных условиях облучения) увеличение выходного сигнала. Улучшение выходных характеристик сенсоров на основе черного диоксида титана обусловлено изменением как рецепторной, так и преобразовательной функции газочувствительного материала.

### Библиографические ссылки / References

1. Matos J, Ocares-Riquelme J, Poon PS, Montana R, Garcia X, Campos K, et al. C-doped anatase  $\text{TiO}_2$ : adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;547:14–29. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.074.
2. Li H, Wang D, Fan H, Wang P, Jiang T, Xie T. Synthesis of highly efficient C-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst and its photo-generated charge-transfer properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;354(1):175–180. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.10.048.
3. Di Valentin C, Finazzi E, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S, Paganini MC, et al. N-doped  $\text{TiO}_2$ : theory and experiment. *Chemical Physics*. 2007;339(1–3):44–56. DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.07.020.
4. Cravanzola S, Cesano F, Gaziano F, Scarano D. Sulfur-doped  $\text{TiO}_2$ : structure and surface properties. *Catalysts*. 2017;7(7):214–224. DOI: 10.3390/catal7070214.
5. Zhu M, Zhai C, Qiu L, Lu C, Paton AS, Du Y, et al. New method to synthesize S-doped  $\text{TiO}_2$  with stable and highly efficient photocatalytic performance under indoor sunlight irradiation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2015;3(12):3123–3129. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01137.
6. Tojo S, Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T. Iodine-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts: correlation between band structure and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(38):14948–14954. DOI: 10.1021/jp804985f.
7. Dozzi MV, D'Andrea C, Ohtani B, Valentini G, Selli E. Fluorine-doped  $\text{TiO}_2$  materials: photocatalytic activity vs time-resolved photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(48):25586–25595. DOI: 10.1021/jp4095563.
8. Hu Y, Song X, Jiang S, Wei C. Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped  $\text{TiO}_2$  for  $\text{NO}_x$  oxidation both under UV and visible light irradiation: a synergetic effect of lattice  $\text{Pt}^{4+}$  and surface PtO. *Chemical Engineering Journal*. 2015;274:102–112. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.135.
9. Ali T, Ahmed A, Alam U, Uddin I, Tripathi P, Muneer M. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles under visible light. *Materials Chemistry and Physics*. 2018;212:325–335. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.052.
10. Santos LM, Machado WA, Franca MD, Borges KA, Paniago RM, Patrocinio AOT, et al. Structural characterization of Ag-doped  $\text{TiO}_2$  with enhanced photocatalytic activity. *RSC Advances*. 2015;5:103752–103759. DOI: 10.1039/C5RA22647C.
11. Ganesh I, Kumar PP, Annapoorna I, Sumliner JM, Ramakrishna M, Hebalkar NY, et al. Preparation of Cu-doped  $\text{TiO}_2$  materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications. *Applied Surface Science*. 2014;293:229–247. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.140.
12. Moradi H, Eshaghi A, Hosseini SR, Ghani K. Fabrication of Fe-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016;32:314–319. DOI: 10.1016/j.ultrasonch.2016.03.025.
13. Al-Jawad SMH, Taha AA, Salim MM. Synthesis and characterization of pure and Fe doped  $\text{TiO}_2$  thin films for antimicrobial activity. *Optik*. 2017;142:42–53. DOI: 10.1016/j.ijleo.2017.05.048.
14. Mathew S, Ganguly P, Rhatigan S, Kumaravel V, Byrne C, Hinder SJ, et al. Cu-doped  $\text{TiO}_2$ : visible light assisted photocatalytic antimicrobial activity. *Applied Sciences*. 2018;8:2067–2087. DOI: 10.3390/app8112067.
15. Larumbe S, Monge M, Gomez-Polo C. Comparative study of (N, Fe) doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. *Applied Surface Science*. 2015;327:490–497. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.137.
16. Basavarajappa PS, Patil SB, Ganganagappa N, Reddy KR, Raghu AV, Reddy ChV. Recent progress in metal-doped  $\text{TiO}_2$ , non-metal doped/codoped  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(13):7764–7778. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.241.
17. Teng F, Li M, Gao G, Zhang P, Wang Y, Chen L, et al. Preparation of black  $\text{TiO}_2$  by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;148–149:339–343. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.11.015.



18. Xiong L-B, Li J-L, Yang B, Yu Y.  $Ti^{3+}$  in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application. *Journal of Nanomaterials*. 2012;2012:831524. DOI: 10.1155/2012/831524.
19. Xia T, Zhanga Y, Murowchick J, Chen X. Vacuum-treated titanium dioxide nanocrystals: optical properties, surface disorder, oxygen vacancy, and photocatalytic activities. *Catalysis Today*. 2014;225:2–9. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.08.026.
20. Tian M, Liu Ch, Ge J, Geohegan D, Duscher G, Eres G. Recent progress in characterization of core-shell structure of black titania. *Journal of Materials Research*. 2019;34:1138–1153. DOI: 10.1557/jmr.2019.46.
21. Hou X, Shang M, Bi Y, Jiao Z. Synthesis of  $Ti^{3+}$  self-doped  $SrTiO_3/TiO_2$  hetero-photoanodes with enhanced photoelectrochemical performances under visible light. *Materials Letters*. 2016;176:270–273. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.139.
22. Alamelu K, Raja V, Shiamala L, Jaffar A. Biphasic  $TiO_2$  nanoparticles decorated graphene nanosheets for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes. *Applied Surface Science*. 2018;430:145–154. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.054.
23. Guan Y, Xia M, Marchetti A, Wang X, Cao W, Guan H, et al. Photocatalytic reduction of  $CO_2$  from simulated flue gas with colored anatase. *Catalysts*. 2018;8(2):78–88. DOI: 10.3390/catal8020078.
24. Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*. 2007;107(7):2891–2959. DOI: 10.1021/cr0500535.
25. Chen X, Liu L, Huang F. Black titanium dioxide ( $TiO_2$ ) nanomaterials. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(7):1861–1885. DOI: 10.1039/C4CS00330F.
26. Hoang S, Berglund SP, Hahn NT, Bard AJ, Mullins CB. Enhancing visible light photo-oxidation of water with  $TiO_2$  nanowire arrays via cotreatment with  $H_2$  and  $NH_3$ : synergistic effects between  $Ti^{3+}$  and N. *Journal of American Chemical Society*. 2012;134(8):3659–3663. DOI: 10.1021/ja211369s.
27. Chen X, Cui Y. *Black  $TiO_2$  nanomaterials for energy applications*. New Jersey: World Scientific Publishing Europe Ltd.; 2017. 322 p.
28. Boboriko NE, Bobrikov IA, Lapchuk NM, Sviridov DV. The role of structural features in heterogeneous catalytic oxidation of  $H_2$  on  $TiO_2 : MoO_3$  nanocomposites. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019;275:181–186. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.04.009.
29. Wendlandt WW, Hecht HG. *Reflectance Spectroscopy*. New York: Interscience; 1966. 306 p.
30. Ischenko V, Polarz S, Grote D, Stravarache V, Fink K, Driess M. Zink oxide nanoparticles with defects. *Advanced Functional Materials*. 2005;15:1945–1954. DOI: 10.1002/adfm.200500087.
31. Zhuang J, Weng S, Dai W, Liu P, Liu Q. Effects of interface defects on charge transfer and photoinduced properties of  $TiO_2$  bilayer films. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(48):25354–25361. DOI: 10.1021/jp307871y.
32. Dohshi S, Anpo M, Okuda S, Kojima T. Effect of  $\gamma$ -ray irradiation on the wettability of  $TiO_2$  single crystals. *Topics in Catalysis*. 2005;35(3–4):327–330. DOI: 10.1007/s11244-005-3841-1.
33. Moya A, Cherevan A, Marchesan S, Gebhardt P, Prato M, Eder D, et al. Oxygen vacancies and interfaces enhancing photocatalytic hydrogen production in mesoporous CNT/ $TiO_2$  hybrids. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;179:574–582. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.052.
34. Janotti A, Varley JB, Rinke P, Umezawa N, Kresse G, Van de Walle CG. Hybrid functional studies of the oxygen vacancy in  $TiO_2$ . *Physical Review B*. 2010;81(8):085212. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.085212.
35. Chen S, Xiao Y, Wang Y, Hu Z, Zhao H, Xie W. A facile approach to prepare black  $TiO_2$  with oxygen vacancy for enhancing photocatalytic activity. *Nanomaterials*. 2018;8(4):245. DOI: 10.3390/nano8040245.
36. Bateni A, Erdem E, Repp S, Acar S, Kokal I, Hassler W, et al. Electron paramagnetic resonance and Raman spectroscopy studies on carbon-doped  $MgB_2$  superconductor nanomaterials. *Journal of Applied Physics*. 2015;117(15):153905. DOI: 10.1063/1.4918608.
37. Prasad BLV, Sato H, Enoki T, Hishiyama Y, Kaburagi Y, Rao AM, et al. Heat-treatment effect on the nanosized graphite  $\pi$ -electron system during diamond to graphite conversion. *Physical Review B*. 2000;62(16):11209–11218. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.11209.

Статья поступила в редакцию 05.06.2020.  
Received by editorial board 05.06.2020.