

ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2025 г. Е. В. Кытина^а, В. Б. Зайцев^{а, б, *}, Е. А. Константинова^{а, **}, В. А. Кульбачинский^а

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бУниверситет Шэньчжэнь МГУ-БИТ, Шэньчжэнь, 518172 Китай

*e-mail: zaytsevvb@my.msu.ru

**e-mail: liza35@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2024 г.

После доработки 03.12.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Получены функционирующие в видимой области спектра фотокатализаторы на основе нанокристаллического диоксида титана, допированного азотом и углеродом, в форме микросфер. Изучены их структурные, оптоэлектронные и фотокаталитические свойства. Методом электронного парамагнитного резонанса идентифицированы спиновые центры (дефекты) и определена их концентрация во всех исследуемых образцах. В микросферах, допированных азотом, обнаружены атомы азота с неспаренным электроном и центры Ti^{3+} /кислородная вакансия. В микросферах с примесью углерода зарегистрированы оборванные связи углерода. Фотокатализаторы, допированные одновременно азотом и углеродом, характеризуются как азотными, так и углеродными спиновыми центрами. Обнаружено, что в процессе освещения концентрация парамагнитных дефектов увеличивается, что объясняется их перезарядкой. Установлена корреляция между концентрацией спиновых центров и скоростью фотокатализа в полученных структурах. Показано, что образцы, допированные двумя примесями, характеризуются высокой скоростью фотокатализа и пролонгированным катализом в течение 30 мин после выключения освещения, а также стабильными фотокаталитическими свойствами в течение нескольких лет, что определяет новизну выполненных исследований и высокую перспективность для применения в экологии и биомедицине.

Ключевые слова: допированный азотом и углеродом TiO_2 , микросферы, фотокатализаторы, спиновые центры, дефекты

DOI: 10.31857/S0044457X25020143, EDN: IBZUQM

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные материалы на основе оксидов металлов в течение многих лет занимают лидирующие позиции в сфере технологий производства и исследования их физико-химических свойств, существенно отличающихся от таковых для объемных фаз вещества [1–3]. Такая тенденция инициирована потребностями современного общества жить в благоприятных экологических условиях. Действительно, постоянный рост выбросов токсичных веществ в атмосферу, обусловленный наращиванием темпов индустриализации во всем мире, должен компенсироваться созданием энергоэффективных устройств для детектирования и уничтожения опасных для здоровья примесей в воздушной оболочке нашей планеты. В настоящее время учеными разных стран активно ведутся

научно-исследовательские работы как по разработке новых технологий синтеза наноразмерных оксидов металлов, так и по оптимизации существующих методов формирования наночастиц [4–7].

Наиболее привлекательным материалом с точки зрения отсутствия токсичности, простоты получения и возможности управления структурными и фотоэлектронными свойствами в процессе синтеза является диоксид титана (TiO_2) [8–10]. Поэтому интерес к данному соединению не только не ослабевает с течением времени, но и имеет тенденцию к росту. С каждым годом увеличивается объем потребляемого диоксида титана при производстве бытовой химии, в промышленности, TiO_2 незаменим в сфере экологии и биомедицины в качестве базового элемента сенсоров и фотокаталитических фильтров для

очистки воздуха [11, 12]. Наибольшей эффективности удалось добиться в разработке фотокатализаторов для деградации вредных примесей в атмосфере [13–16]. Однако существующие фотокаталитические фильтры на основе TiO_2 в качестве источника света имеют УФ-лампу со сроком службы 1–3 г, что сильно повышает цену изделия и ставит вопрос об утилизации УФ-ламп, содержащих пары ртути. Необходимость УФ-источника света обусловлена большой шириной запрещенной зоны TiO_2 .

В последние годы было предпринято много попыток получения образцов TiO_2 , поглощающих в видимом диапазоне света, путем допирования различными примесями [17, 18], создания наногетероструктур посредством комбинации TiO_2 с другими оксидами металлов [19–21], создания нанокомпозитов на основе TiO_2 [22, 23] и т.д. Однако полученные структуры не нашли применения на практике ввиду низкой фотокаталитической активности в видимом диапазоне света, быстрой деградации фотокаталитических свойств или малого выхода образца в процессе синтеза, что не позволило запустить масштабное производство. Поэтому поиск в этом направлении продолжается, и целью настоящей работы является получение стабильных в процессе функционирования фотокатализаторов на основе нанокристаллического диоксида титана с высокой степенью фотокаталитической активности в видимой области спектра и исследование их фотоэлектронных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллический диоксид титана в форме микросфер, допированный одновременно примесями азота и углерода (N-C-TiO_2), был получен с помощью оптимизированного метода пиролиза аэрозолей. В состав установки входили: регулятор расхода газа с пылевым фильтром, ультразвуковой распылитель для получения водных аэрозолей реакционных смесей, трубчатая лабораторная печь, укомплектованная кварцевым реактором и фильтром Шотта для улавливания продуктов пиролиза (размер пор в фильтре 1–10 мкм). Производительность установки по аэрозолю составляла до 6 мл/мин, рабочая частота пьезоизлучателя – 2.64 МГц. Встроенную термопару использовали для контроля температуры в печи. Нитрат титанила применяли в качестве прекурсора металла. Для допирования диоксида титана азотом и углеродом в процессе синтеза использовали мочевины и глицин

соответственно. Степень допирования контролировали путем изменения концентрации мочевины и глицина в исходном гидролизующем растворе. Варьированием температуры отжига образцов и количества примесей были оптимизированы условия синтеза с целью получения фотокатализаторов с наибольшей скоростью разложения тестового красителя. Температура отжига составляла 800°C , концентрация прекурсора азота в растворе – 1 мас. %, концентрация прекурсора углерода – 1 мас. %. Для сравнения также были синтезированы в аналогичных условиях образцы без примесей (TiO_2) и диоксид титана, допированный только азотом (N-TiO_2) или углеродом C-TiO_2 .

Структурные свойства полученных образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп Jeol JSM7600F) и рентгеновской дифракции (рентгеновский дифрактометр ДРОН-4, CuK_α -излучение, длина волны 1.54 Å). При расчете по формуле Шеррера области когерентного рассеяния брали полную ширину на половине максимума пиков, приборное уширение составляло 0.09° . Удельную площадь поверхности образцов определяли с помощью метода Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) по адсорбции азота, для этого использовали прибор Chemisorb 2750 (Micromeritics).

Спектрометр LS-55 Perkin Elmer (США, спектральный диапазон от 200 до 900 нм) применяли для регистрации спектров диффузного отражения света, с помощью которых была определена ширина запрещенной зоны полученных образцов на основе теории Кубелки–Мунка.

Для изучения фотокаталитической активности (окислительной способности) образцов использовали реакцию фотодеструкции красителя Родамин 6Ж. Краситель наносили на образец следующим образом. Каплю 4×10^{-4} М водного раствора Родамина 6Ж наносили на поверхность фотокатализатора площадью 2 см^2 и оставляли для высыхания. Объем капли составлял 0.1 мл. Результирующая концентрация родамина 6Ж была 2×10^{-8} моль/см². Изменение поверхностной концентрации Родамина 6Ж контролировали по величине диффузного отражения R на длине волны 530 нм, которая соответствует максимуму поглощения адсорбированного красителя. С помощью формулы Кубелки–Мунка диффузное отражение R пересчитывали в величину, пропорциональную поверхностной концентрации Родамина 6Ж: $C \sim (1 - R)^2/2R$ [24]. Конечная

концентрация Родамина на единице площади поверхности образца составляла 3.8×10^{-9} моль/см². Долю окисленного красителя в данный момент времени τ можно определить из соотношения: $(C_0 - C_\tau)/C_0$, где C_0 – концентрация красителя в момент времени $\tau = 0$, C_τ – концентрация красителя в момент времени τ .

Спиновые центры (парамагнитные дефекты) изучали с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker Elexsys-E500 (X-диапазон, чувствительность 10^{10} спин/Гс), укомплектованном системой контроля температуры Bruker ER 4112HV. Концентрацию спиновых центров оценивали, используя в качестве эталона монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с известным числом парамагнитных дефектов. Ртутную лампу высокого давления Bruker Elexsys ER 202 UV (50 Вт) использовали для освещения образцов в резонаторе спектрометра ЭПР. Для выделения видимого спектрального диапазона ($\lambda \geq 450$ нм) применяли световой фильтр. Программное обеспечение MatLab с надстроенным плагином EasySpin было использовано для моделирования спектров ЭПР [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны микрофотографии образцов N-C-TiO₂, имеющих форму микросфер. Согласно данным рентгеновской дифракции, в микросферах диоксид титана имеет две фазы: анатаз и рутил (рис. 2). Микросферы состоят из наночастиц, размеры которых были рассчитаны по уширению линий в дифрактограммах (рис. 2)

с помощью формулы Шеррера и составили 22 (анатаз) и 26 нм (рутил). Удельная площадь поверхности N-C-TiO₂, определенная методом ВЕТ, характеризуется достаточно высокой величиной $S = 80$ м²/г. Отметим, что образцы TiO₂, N-TiO₂ и C-TiO₂ имели аналогичную структуру, размеры наночастиц и величину удельной площади поверхности.

Для определения ширины запрещенной зоны и оценки поглощения в видимой области спектра вследствие допирования микросфер примесями мы использовали спектроскопию диффузного отражения света. С помощью спектров диффузного рассеяния света можно определить значение оптической ширины запрещенной зоны E_g по краю собственного поглощения исследуемых образцов. Точной теории множественных рассеяний не существует, однако в работах ученых Кубелки и Мунка была разработана теория диффузного отражения и пропускания оптически непрозрачных материалов, которая в настоящее время широко используется. Согласно данной теории, облучающий свет является монохроматическим, отраженное излучение не зависит от направления распространения, то есть изотропно. Решение системы уравнений Кубелки–Мунка показывает, что диффузное отражение исследуемого объекта зависит только от отношения коэффициентов поглощения и рассеяния S и не зависит отдельно от коэффициентов рассеяния и поглощения. Графические результаты анализа диффузного отражения с помощью теории Кубелки–Мунка представлены на рис. 3. Ширина запрещенной зоны E_g определяется точкой пересечения линейной экстраполяции зависимости

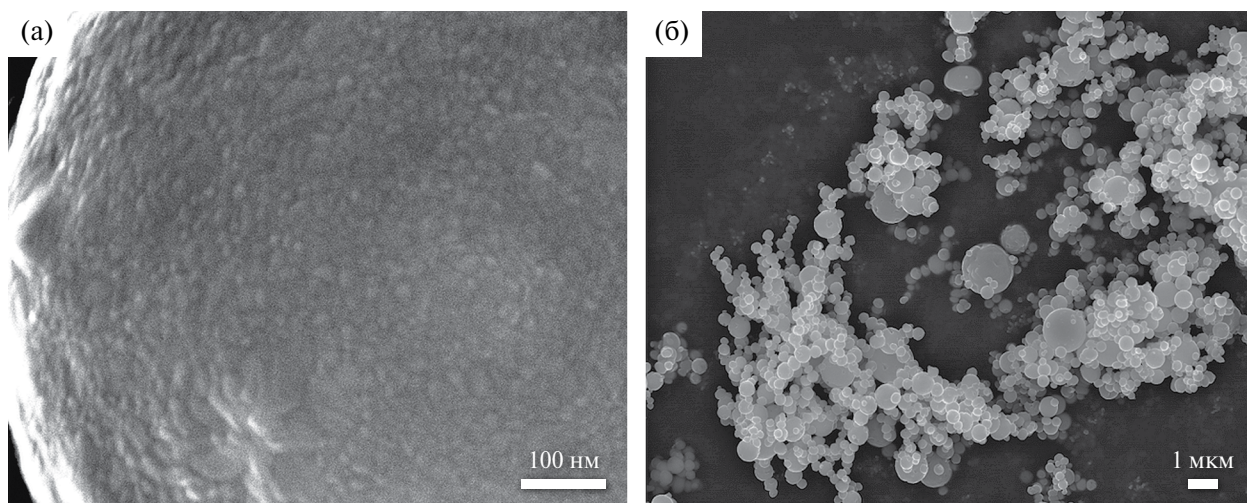


Рис. 1. Микрофотографии микросфер N-C-TiO₂. Масштабные полосы равны 100 нм (а), 1 мкм (б).

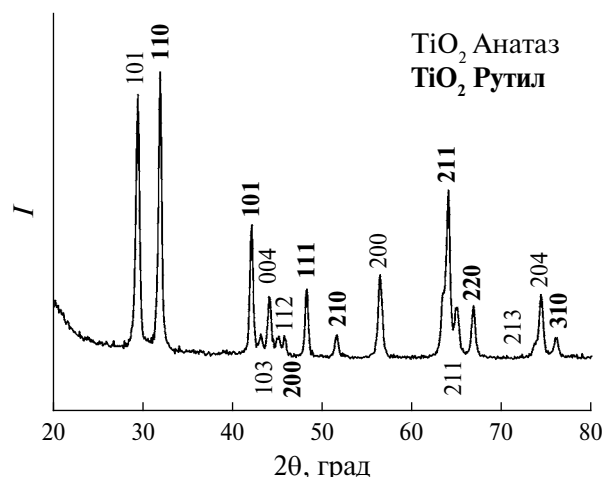


Рис. 2. Дифрактограмма образцов N-C-TiO₂.

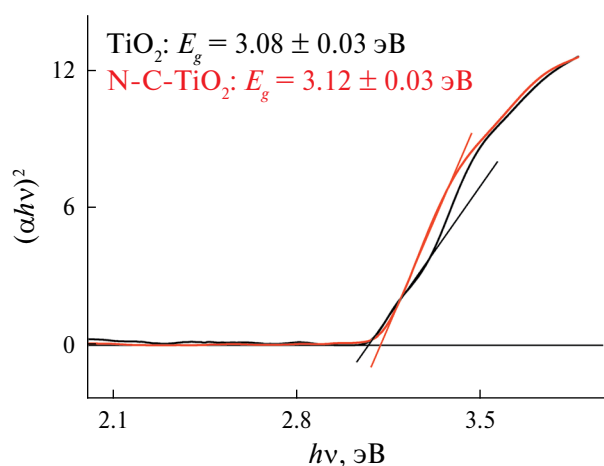


Рис. 3. Определение ширины запрещенной зоны допированных микросфер N-C-TiO₂ и образцов TiO₂ без примесей.

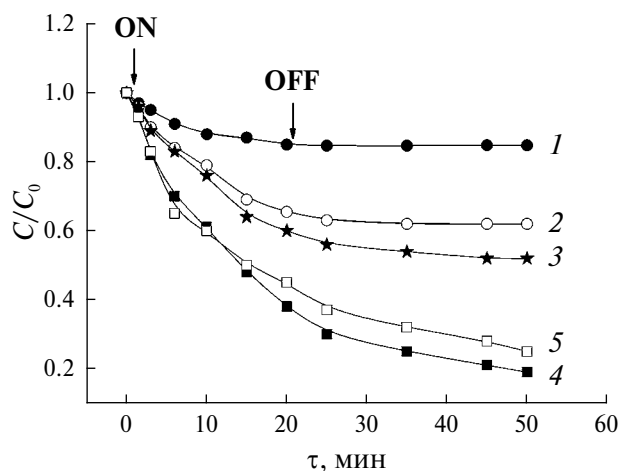


Рис. 4. Кинетика фотокатализа для микросфер TiO₂ (1), N-TiO₂ (2), C-TiO₂ (3), N-C-TiO₂ (4), N-C-TiO₂_old (5) при фотовозбуждении в видимом диапазоне спектра. Стрелками показаны моменты включения (τ = 0) и выключения освещения (τ = 20 мин). C₀ — концентрация красителя в момент времени τ = 0, C — концентрация красителя в момент времени τ.

$(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g)$ с осью абсцисс (рис. 3). Хотя диоксид титана является непрямозонным полупроводником, для полупроводниковых наноструктурированных материалов было неоднократно показано, что можно с высокой степенью точности использовать формулы для прямозонных полупроводников [26]. Это можно объяснить тем, что в объектах пониженной размерности изменяется структура кристаллической решетки, что приводит к росту вероятности прямых межзонных переходов, то есть к так называемому эффекту “спрямления зон” [26].

Согласно выполненным расчетам, величина ширины запрещенной зоны образцов N-C-TiO₂ составляет 3.12 ± 0.05 эВ.

Для сравнения на том же рисунке показана зависимость $(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g)$ для микросфер, состоящих из недопированных наночастиц TiO₂, величина ширины запрещенной зоны которых равна 3.08 ± 0.05 эВ. Аналогичным образом были определены величины E_g для образцов N-TiO₂ и C-TiO₂, которые составили 3.10 ± 0.05 и 3.12 ± 0.05 эВ соответственно. Как следует из полученных данных, введение примесей не меняет ширину запрещенной зоны наноструктурированного TiO₂. Это объясняется тем, что используемая при синтезе концентрация примесей ничтожно мала по сравнению с концентрацией атомов кислорода и титана в исследуемых структурах. Отметим, что поглощение света образцами N-C-TiO₂ в видимой области спектра выше, чем у исходных структур. Это приводит к росту фотокаталитической активности допированных микросфер по сравнению с исходными. На рис. 4 показана кинетика фотокатализа с использованием как микросфер N-C-TiO₂, так и (для сравнения) допированных только азотом или углеродом и не содержащих примеси. Образцы освещались в диапазоне длин волн $\lambda \geq 450$ нм. В качестве тестовой реакции использовали реакцию фотодegradации красителя Родамина 6Ж. Как следует из рис. 4, скорость фотокатализа для образцов N-C-TiO₂ существенно превышает таковую для TiO₂ и монодопированных N-TiO₂ и C-TiO₂.

Это может быть обусловлено высокой концентрацией радикалов, обеспечивающих прирост поглощения в видимой области спектра и участвующих в окислительно-восстановительных реакциях на поверхности фотокатализаторов. Также мы проверили полученные бидопированные фотокатализаторы на предмет стабильности фотокаталитических свойств в процессе хранения и последующего использования. Образцы

N-C-TiO₂ были поделены на шесть частей с целью исследования фотокатализа каждые полгода в течение 3 лет. На рис. 4 для сравнения показана кинетика фотокатализа для образцов N-C-TiO₂ old, на которых фотокатализ исследовали по истечении 3 лет с момента синтеза. Сравнение кривых 4 и 5 (рис. 4) показывает, что после длительного периода хранения образцов скорость фотокатализа меняется незначительно. Это свидетельствует о стабильности фотокаталитических свойств опытных образцов и высокой перспективности их практического применения. После выключения освещения ($\tau = 20$ мин, рис. 4) процесс деструкции красителя в TiO₂ и монодопированных образцах прекращается, в то время как в микросферах N-C-TiO₂ продолжается (рис. 4), что свидетельствует об эффекте накопления фотовозбужденных электронов и дырок в процессе освещения на примесных дефектах. Чтобы объяснить полученные данные, мы провели исследование указанных образцов методом ЭПР-спектроскопии.

На рис. 5 показаны спектры ЭПР исследуемых образцов. Образцы C-TiO₂ имеют наиболее простой спектр ЭПР – симметричную линию с параметрами $g = 2.0028 \pm 0.0005$, $\Delta H = 4$ Гс. Согласно [27, 28], данная линия ЭПР относится к неспаренному электрону на атоме углерода (так называемая оборванная связь углерода C•). Спектр ЭПР микросфер N-TiO₂ имеет более сложную форму – наблюдается суперпозиция двух анизотропных сигналов ЭПР (рис. 5). С помощью компьютерного моделирования были получены следующие параметры сигналов ЭПР в левой и правой частях спектра: 1) g -тензор – $g_1 = 2.0073 \pm 0.0005$, $g_2 = 2.0054 \pm 0.0005$, $g_3 = 2.0042 \pm 0.0005$, ширины линии ЭПР – $\Delta H_1 = 2.7$, $\Delta H_2 = 2.3$, $\Delta H_3 = 2.2$ Гс, константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) – $A_1 = 1.4$, $A_2 = 3.5$, $A_3 = 35.7$ Гс; 2) g -тензор – $g_1 = 1.9894 \pm 0.0005$, $g_2 = 1.9632 \pm 0.0005$, ширины линии ЭПР – $\Delta H_1 = 15.7$, $\Delta H_2 = 6.2$ Гс. Сигналы ЭПР с такими параметрами, согласно литературным данным, можно отнести соответственно к спиновым центрам типа атомов азота N• (ядерный спин $I = 1 \neq 0$, поэтому в спектре ЭПР присутствует сверхтонкое расщепление) [29, 30] и дефектам типа Ti³⁺/кислородная вакансия [31]. И, наконец, спектр ЭПР микросфер N-C-TiO₂ представляет собой суперпозицию сигналов ЭПР от спиновых центров N• и C•. С помощью компьютерного моделирования нами определены параметры для дефектов N• и C•: (N•) g -тензор – $g_1 = 2.0072 \pm 0.0005$,

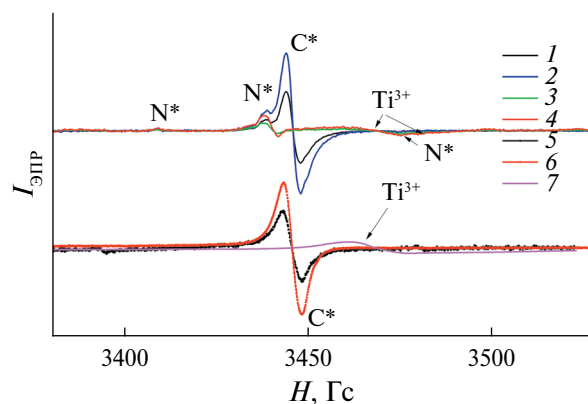


Рис. 5. Спектры ЭПР серии микросфер в темновых условиях и при освещении: N-C-TiO₂ (1 и 2), N-TiO₂ (3 и 4), C-TiO₂ (5 и 6), TiO₂ (7).

$g_2 = 2.0056 \pm 0.0005$, $g_3 = 2.0043 \pm 0.0005$, ширины линии ЭПР – $\Delta H_1 = 2.8$, $\Delta H_2 = 2.5$, $\Delta H_3 = 2.1$ Гс, константы СТВ – $A_1 = 1.3$, $A_2 = 3.6$, $A_3 = 33$ Гс и (C•) $g = 2.0029 \pm 0.0005$, $\Delta H = 4$ Гс. Согласно результатам расчетов с помощью теории функционала плотности, известным из литературных источников, примесные атомы азота и углерода являются междоузельными [29]. Для сравнения были исследованы образцы без примесей. Обнаружено, что в исходных наноструктурах TiO₂ присутствуют только спиновые центры типа Ti³⁺/кислородные вакансии. Данные дефекты характерны для диоксида титана [29, 31]. Таким образом, в допированных азотом образцах указанные дефекты регистрируются в концентрациях, более чем на порядок меньших, чем концентрация примесных спиновых центров. В допированных углеродом и бидопированных структурах кислородные вакансии не обнаружены, что можно объяснить замещением вакансий кислорода в процессе синтеза примесными атомами углерода и азота.

При освещении амплитуда линий ЭПР от наблюдаемых спиновых центров увеличивается примерно в полтора-два раза и более в зависимости от типа дефектов (рис. 5). Данный эффект был обратим с течением времени, что свидетельствует об их перезарядке. Действительно, можно предположить, что изначально в образцах присутствуют парамагнитные (содержащие неспаренный электрон) и непарамагнитные (электроны спарены, полный спин равен нулю) дефекты. При поглощении фотона непарамагнитными центрами электрон с центра перейдет в зону проводимости, а дефект приобретет положительный заряд и станет парамагнитным (с

Таблица 1. Концентрация спиновых центров в исследуемых образцах

Образец	$N_s, \text{г}^{-1}, \text{Ti}^{3+}/\text{кислородная вакансия},$ темнота/освещение	$N_s, \text{г}^{-1}, \text{C} \cdot,$ темнота/освещение	$N_s, \text{г}^{-1}, \text{N} \cdot,$ темнота/освещение
TiO_2	$2.9 \times 10^{16}/4.7 \times 10^{16}$	—	—
N-TiO_2	$9.5 \times 10^{15}/1.7 \times 10^{16}$	—	$1.5 \times 10^{17}/2.6 \times 10^{17}$
C-TiO_2	—	$7.9 \times 10^{17}/1.5 \times 10^{18}$	—
N-C-TiO_2	—	$9.2 \times 10^{17}/1.9 \times 10^{18}$	$1.8 \times 10^{17}/3.2 \times 10^{18}$

неспаренным электроном), что приведет к росту амплитуды сигнала ЭПР. Могут идти альтернативные процессы — захват дефектами электронов из валентной зоны или зоны проводимости. Поскольку амплитуда сигналов ЭПР в процессе освещения становится больше, преобладающими являются процессы генерации парамагнитных центров. Электроны и дырки, локализованные на дефектах и фотоиндуцированные в зонах проводимости и валентной, захватываются молекулами кислорода и воды с последующим образованием кислородных и гидроксильных радикалов, взаимодействующих с тестовым красителем, что приводит к его деструкции. Таким образом, можно предположить, что чем больше дефектов в образцах, тем эффективнее они поглощают свет и тем больше фотоиндуцированных электронов и дырок в них образуется. Действительно, рассчитанные нами концентрации спиновых центров N_s в исследуемых микросферах подтверждают эту гипотезу (табл. 1).

Как указано выше (см. также рис. 4), процесс деструкции красителя продолжался после выключения освещения на образцах, допированных двумя примесями, то есть с наибольшей концентрацией дефектов. Для выявления наиболее полной корреляции между скоростью фотокатализа и концентрацией спиновых центров мы исследовали процесс релаксации амплитуды сигнала ЭПР после выключения освещения. Результаты представлены на рис. 6.

По сравнению с микросферами TiO_2 , допированными только углеродом (кинетика приведена на вставке к рис. 6), для которых сигнал ЭПР возвращается в исходное состояние в течение ~ 15 мин, в структурах N-C-TiO_2 наблюдается существенное замедление процесса “стекания” заряда (>5 ч). Можно предположить, что после выключения освещения происходят сложные процессы обмена зарядом между дефектами азота, углерода и зонами проводимости, валентной, приводящие к синергетическому эффекту

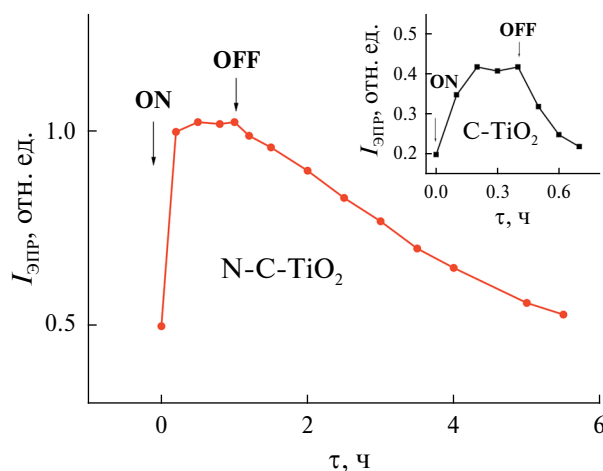


Рис. 6. Кинетика релаксации амплитуды сигнала ЭПР от оборванных связей углерода в N-C-TiO_2 . На вставке представлена кинетика для допированного углеродом TiO_2 .

замедления релаксации заряда в фотокатализаторах с двумя примесями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированы наноструктурированные фотокатализаторы в форме микросфер на основе диоксида титана, допированные различными примесями. Введение примесей обеспечивает поглощение в видимой области спектра. Обнаружено, что основным типом дефектов в образцах, допированных азотом, являются атомы азота с неспаренным электроном $\text{N} \cdot$ и спиновые центры $\text{Ti}^{3+}/\text{кислородная вакансия}$. В микросферах с примесью углерода обнаружены оборванные связи углерода $\text{C} \cdot$. Фотокатализаторы, допированные одновременно азотом и углеродом, характеризуются наличием спиновых центров $\text{N} \cdot$ и $\text{C} \cdot$ соответственно. Обнаружено, что под действием освещения происходит рост концентрации дефектов. Данный эффект является полностью обратимым и объясняется их перезарядкой. Определены плотности дефектов в исследуемых образцах. Выявлена корреляция между концентрацией спиновых центров и

скоростью фотокатализа в полученных структурах. Установлено, что образцы с примесями азота и углерода обладают функцией накопления заряда, что обеспечивает пролонгированный катализ в течение ~30 мин после выключения освещения.

Сформированные фотокатализаторы характеризуются высокой скоростью и возможностью пролонгированного катализа, а также стабильными фотокаталитическими свойствами в течение трех лет с момента синтеза, что определяет новизну и оригинальность выполненных исследований и высокую перспективность для применения в сфере экологии. Использование при синтезе метода пиролиза аэрозолей позволит в перспективе получать допированные азотом и углеродом фотокатализаторы в промышленных масштабах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом ЭПР выполнены в лаборатории ЭПР-спектроскопии ЦКП Физического факультета МГУ. Авторы благодарят Г.В. Трусову (МИСИС) за помощь в синтезе образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда БАЗИС (грант № 23-2-9-15-1 “Стипендии для поступающих на Физический факультет (категория “магистрант”)”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan A.U., Tahir K., Shah M.Z.U. *et al.* // *Nanomaterials*. 2024. V. 14. № 13. P. 1136. <https://doi.org/10.3390/nano14131136>
2. Hwang I., Schmuki P., Mazare A. // *Physica Status Solidi A*. 2024. V. 221. № 16. P. 2400335. <https://doi.org/10.1002/pssa.202400335>
3. Dongmei He, Du L., Wang K. *et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 13. P. 1986. <https://doi.org/10.1134/S0036023621130040>
4. Mokrushin A.S., Gorban Yu.M., Nagornov I.A. *et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 2099. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601520>
5. Zhelezov V.V., Tkachenko I.A., Ziatdinov A.M. *et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 1. P. 95. <https://doi.org/10.1134/S0036023622602045>
6. Wang N., Ma W., Jin Y. // *Mater. Res. Express*. 2024. V. 11. № 7. P. 075506. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad5fe1>
7. Wang Q., Yuan Y., Li C. *et al.* // *Renew Energy*. 2024. V. 231. P. 120997. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120997>
8. Chang Y.-C., Lai P.-R., Yang J.H.C. *et al.* // *J Alloys Compd.* 2024. V. 1002. P. 175443. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175443>
9. Hu L., Huo K., Chen R. *et al.* // *Anal. Chem.* 2011. V. 83. № 21. P. 8138. <https://doi.org/10.1021/ac201639m>
10. Jaafar H., Ahmad Z.A., Ain M.F. // *Optik*. 2017. V. 144. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.06.097>
11. Wang X., Liu X., Liu L. *et al.* // *Appl. Catal., B: Environment and Energy*. 2024. V. 358. P. 124338. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124338>
12. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M. *et al.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 19. P. 9919. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
13. Rangel-Contreras V., Reyes-Vallejo O., Subramaniam V. // *J. Mater. Sci. — Mater. Electron.* 2024. V. 35. № 19. P. 1301. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12986-7>
14. Wei Y., Huang Y., Fang Y. *et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2019. V. 119. P. 110571. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110571>
15. Liu Z., Zhang X., Nishimoto S. *et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 22. P. 8547. <https://doi.org/10.1021/es8016842>
16. Haghighi P., Haghighat F. // *Build. Environ.* 2024. V. 249. P. 111108. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2023.111108>
17. Kerstner Baldin E., Marasca Antonini L., De León M.A. *et al.* // *Bull. Mater. Sci.* 2024. V. 47. № 3. P. 133. <https://doi.org/10.1007/s12034-024-03238-9>
18. Motola M., Čaplovičová M., Krbal M. *et al.* // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 331. P. 135374. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135374>
19. Low J., Yu J., Jaroniec M. *et al.* // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 20. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
20. Konstantinova E.A., Minnekhanov A.A., Kytina E.V. *et al.* // *JETP Lett.* 2020. V. 112. № 8. P. 527. <https://doi.org/10.1134/S0021364020200060>
21. Tang T., Yin Z., Chen J. *et al.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 417. P. 128058. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128058>
22. Zubair M., Kim H., Razzaq A. *et al.* // *J. CO₂ Utilization*. 2018. V. 26. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.004>
23. Piedra-López J., Calzada L.A., Guerra-Blanco P. *et al.* // *Catal. Today*. 2024. V. 432. P. 114610. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114610>
24. Shabalina A., Golubovskaya A., Fakhrutdinova E. *et al.* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 22. P. 4101. <https://doi.org/10.3390/nano12224101>
25. Stoll S., Schweiger A. // *J. Magn. Reson.* 2006. V. 178. № 1. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
26. Byung-Hyun K., Mina P., Gyubong K. *et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. № 27. P. 15297. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02239>
27. Kytina E.V., Savchuk T.P., Gavrilin I.M. *et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 3. P. 357. <https://doi.org/10.1134/S003602362260229X>

28. Morimoto A., Miura T., Kumeda M. et al. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 11. P. 7299.
<https://doi.org/10.1063/1.329879>
29. Livraghi S., Chierotti M.R., Giamello E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 44. P. 17244.
<https://doi.org/10.1021/jp803806s>
30. Li Y., Peng Y.-K., Hu L. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. P. 4421.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12385-1>
31. Konstantinova E.A., Minnekhanov A.A., Kokorin A.I. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 18. P. 10248.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01621>

VISIBLE PHOTOCATALYSTS BASED ON NITROGEN AND CARBON DOPED NANOCRYSTALLINE TITANIUM DIOXIDE

E. V. Kytina^a, V. B. Zaitsev^{a,b,*}, E. A. Konstantinova^{a,**}, V. A. Kulbachinskii^a

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^bSvenzhn MSU-BIT University, Shenzhen, 518172 China

*e-mail: vzaitsev@mail.ru

**e-mail: liza35@mail.ru

Photocatalysts functioning in the visible spectrum range based on nanocrystalline titanium dioxide doped with nitrogen and carbon in the form of microspheres were obtained. Their structural, optoelectronic and photocatalytic properties were studied. The electron paramagnetic resonance method was used to identify spin centers (defects) and determine their concentrations in all the samples under study. Nitrogen atoms with an unpaired electron and Ti³⁺/oxygen vacancy centers were found in the microspheres doped with nitrogen. Dangling carbon bonds were recorded in the microspheres with carbon impurities. Photocatalysts doped simultaneously with nitrogen and carbon are characterized by both nitrogen and carbon spin centers. It was found that the concentration of defects increases during illumination, which is explained by their recharging. A correlation was established between the concentration of spin centers and the rate of photocatalysis in the obtained structures. It was shown that samples doped with two impurities are characterized by a high photocatalysis rate and prolonged catalysis for more than five hours after the illumination is turned off, as well as stable photocatalytic properties for several years, which determines the novelty of the studies and high prospects for use in ecology and biomedicine.

Keywords: doped with nitrogen and carbon TiO₂, microspheres, photocatalysts, spin centers, defects