

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.824-31+546.711+546.05+66.085

МАГНИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ  
НАНОДИСПЕРСНОГО ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ  
ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2023 г. В. В. Железнов<sup>а</sup>, \*, И. А. Ткаченко<sup>а</sup>, А. М. Зиятдинов<sup>а</sup>, Д. П. Опра<sup>а</sup>, М. С. Васильева<sup>а</sup>,  
Д. А. Сарицкий<sup>а</sup>, Е. В. Тарасов<sup>а</sup>, В. Г. Курявый<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: zhvv53@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 02.08.2022 г.

Для получения функциональных материалов на основе диоксида титана одностадийным методом в гидротермальных условиях синтезированы марганецсодержащие образцы анатаза с наноразмерной морфологией (в форме округлых наночастиц). Показано, что марганец входит в структуру диоксида титана, образуя твердые растворы замещения. При высоких уровнях легирования часть вводимого марганца идет на образование  $\alpha$ - $MnO_2$ . Отмечен значительный рост оптической активности в видимом диапазоне спектра и уменьшение ширины запрещенной зоны вплоть до  $\sim 2.4$  эВ для легированного марганцем анатаза за счет возникновения примесных (мультивалентных ионов Mn) и собственных компенсирующих (кислородных вакансий) дефектов. Обнаружено, что легированные марганцем образцы относятся к разбавленным магнитным полупроводникам, при этом магнитные характеристики растут с увеличением содержания марганца. Все марганецсодержащие образцы демонстрируют фотокаталитическую активность в реакции деградации индигокармина при облучении видимым светом. Степень деградации красителя зависит от содержания в образцах марганца и достигает  $>90\%$ .

*Ключевые слова:* анатаз, легирование, наночастицы, запрещенная зона, магнитные свойства, фотокаталитическая активность

DOI: 10.31857/S0044457X22100518, EDN: GULEEP

## ВВЕДЕНИЕ

В силу широкого практического использования, в том числе в высокотехнологических секторах, диоксид титана, обладающий такими ценными свойствами, как химическая стабильность, низкая стоимость, нетоксичность и пр., остается сегодня одним из наиболее важных для исследования объектов. Особый интерес вызывают фотокаталитические возможности  $TiO_2$ , что обусловлено необходимостью очистки воздуха и воды от органических загрязнителей, синтеза водорода за счет фотолиза воды и т.д. Вместе с тем область поглощения диоксида титана ограничена ультрафиолетовой (УФ) частью (100–400 нм) солнечного излучения, что обусловлено шириной его запрещенной зоны (3.1–3.2 эВ). Доля УФ-света в солнечном спектре составляет  $\sim 9\%$ . Остальная часть световой (солнечной) энергии разделена между видимой (400–760 нм) и инфракрасной (760–5000 нм) областями. Эффективным способом улучшения оптоэлектронных свойств диоксида титана с целью его сенсбилизации к видимому

свету является легирование примесями [1–7]. При этом возможно создание на основе  $TiO_2$  полупроводникового материала, обладающего одновременно как фотокаталитическими, так и ферромагнитными свойствами (магнитный фотокатализатор) [8–10].

Важным фактором, обеспечивающим улучшенную физико-химическую активность диоксида титана, является дисперсность, вследствие чего в последние годы в области фотокатализа многократно вырос интерес к наноразмерным материалам на основе  $TiO_2$  [11–14]. За последние годы разработано множество способов создания материалов в наносостоянии на основе диоксида титана, легированного различными элементами. При этом известно, что способ синтеза в значительной степени определяет свойства получаемых материалов [15–17]. Необходимо отметить и то, что в условиях нынешней модели индустриально-инновационного развития требуются технологии, позволяющие создавать материалы с требуемыми характеристиками за минимальное

число стадий, отличающиеся удобством масштабирования и использованием недорогих прекурсоров.

В последнее время все чаще упоминается успешное применение гидротермальной методики для синтеза материалов с улучшенными функциональными свойствами [18–21]. Гидротермальный синтез позволяет в относительно мягких условиях одностадийно получать наноструктурированные образцы оксидных фаз различной морфологии и топологии (включая иерархически организованные структуры), обеспечивая, как правило, узкое распределение частиц по размерам. Метод предоставляет широкие возможности для управления свойствами получаемых продуктов с функциями контроля микроструктуры, текстуры, состава и т.д. за счет варьирования набора параметров, включая время, температуру, давление, pH и состав реакционной среды. Еще одним преимуществом использования гидротермального синтеза является возможность проводить модифицирование (в том числе легирование) образцов с целью улучшения их характеристик непосредственно в процессе получения материалов, придерживаясь, таким образом, принципа одностадийности, что также важно в случае практического внедрения.

Цель работы – одностадийный синтез в гидротермальных условиях наноразмерного диоксида титана, легированного марганцем, изучение магнитных и фотокаталитических свойств во взаимосвязи со степенью легирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс получения легированного марганцем диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ : Mn) заключался в следующем: в стальной автоклав, внутри которого находился фторопластовый стакан на 100 мл, помещали 10 мл деионизированной воды и 0.5 мл четыреххлористого титана (ос. ч.) в присутствии восстановителя, следом для образования комплексного соединения титана вводили 6 мл перекиси водорода (36%), затем добавляли заданное количество хлорида марганца(II) (х. ч.) в виде тетрагидрата и 3 г карбамида (ч.), далее общий объем раствора доводили водой до 70 мл. Реактор с раствором герметично закрывали и помещали на 18 ч в печь с температурой 180°C. По указанной методике синтезирована серия образцов с различным содержанием  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в реакционной среде: 12 мг (MG-1), 25 мг (MG-2), 50 мг (MG-3), 75 мг (MG-4), 100 мг (MG-5) и 150 мг (MG-6). Расчетное содержание примеси в среде синтеза образцов (относительно диоксида титана) в величинах атомного соотношения Mn/Ti составило 0.013 (MG-1), 0.028 (MG-2), 0.056 (MG-3), 0.083 (MG-4), 0.111 (MG-5) и 0.167 (MG-6).

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8-Advance. Идентификацию фаз осуществляли в соответствии с базой эталонных данных PDF-2 (2015 г.) в программном пакете EVA.

Морфологию образцов и элементный состав изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi S5500, оснащенный энергодисперсионным (ЭДС) микроанализатором. Содержание элементов анализировали рентгенофлуоресцентным (РФА) методом с помощью спектрометра EDX 700 производства Shimadzu.

Оптические свойства и электронную зонную структуру образцов исследовали с помощью оптической спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях (УФ-Вид) на спектрофотометре Shimadzu UV2600 в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм с использованием  $\text{BaSO}_4$  в качестве эталона. Оценку ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) производили согласно методу Тауца. Для этого экспериментальные данные представляли в виде зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = f(h\nu)$ , где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $h\nu$  – энергия кванта света, для непрямого ( $\gamma = 2$ ) электронного перехода с учетом модели Кубелки и Мунка  $\alpha \sim \sim F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$ , где  $F(R_\infty)$  – функция Кубелки–Мунка,  $R_\infty$  – интенсивность диффузного отражения анализируемым материалом относительно эталона ( $R_\infty = 10^{-A}$ , где  $A$  – оптическая плотность). Затем на графике  $(F(R_\infty)h\nu)^{1/2}$  от  $h\nu$  выделяли линейный участок и экстраполировали его на ось абсцисс. Величину  $E_g$  устанавливали по точке пересечения экстраполирующей прямой с осью  $h\nu$ .

Выявление центров парамагнитной природы в образцах осуществляли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на приборе JES-X330 фирмы JEOL в X-диапазоне рабочих частот ( $\nu_0 = 9.2$  ГГц) при модуляции поля 100 кГц и мощности СВЧ 2 мВт. Температурно-зависящие измерения выполняли в непрерывном потоке газообразного азота с помощью блока переменной температуры JEOL ES-13060 DVT5. Облучение образцов ультрафиолетом проводили с помощью установки JEOL ES-USH500. Интегральные интенсивности и значения  $g$ -факторов линий ЭПР калибровали соответственно по интегральной интенсивности и значению  $g = 2.002293 \pm \pm 0.000003$  сигнала спинового резонанса на электронах проводимости наночастиц Li в эталонном образце LiF : Li, которые в интервале от 2 до 400 К не изменяются [22].

Намагниченность образцов измеряли на вибромагнитометре VSM, входящем в состав уста-

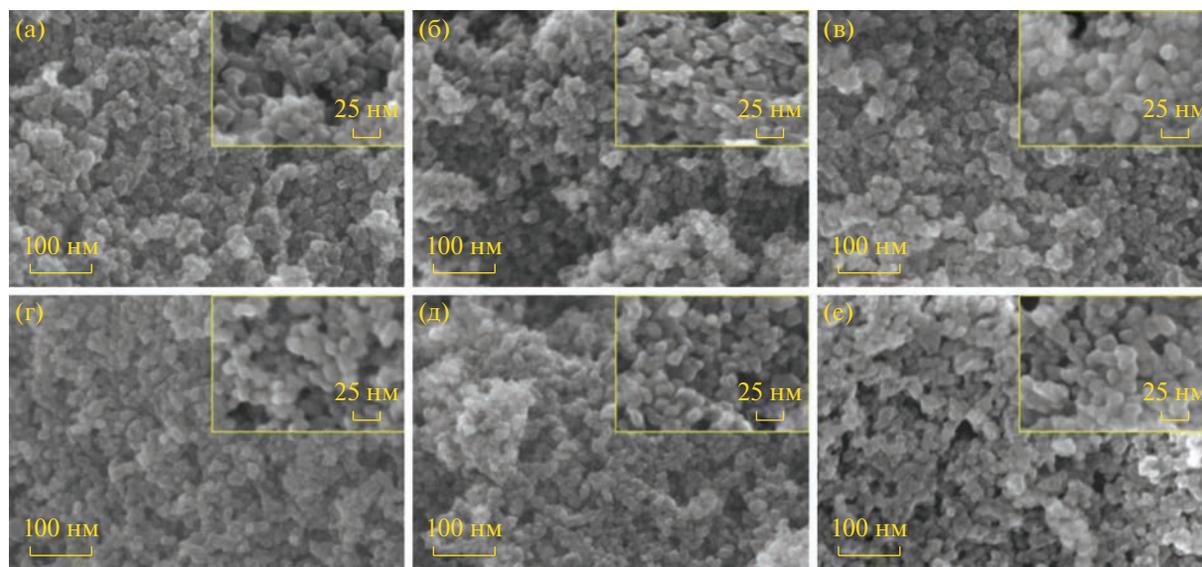


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности материалов MG-1 (а), MG-2 (б), MG-3 (в), MG-4 (г), MG-5 (д) и MG-6 (е) при разном увеличении.

новки по исследованию физических свойств веществ PPMS 9T фирмы Quantum Design (США). Зависимости намагниченности от температуры измеряли при напряженности внешнего магнитного поля 20 кЭ, скорость охлаждения составляла 1 К/мин. Полевые зависимости получены при температуре 300 К в диапазоне  $\pm 20$  кЭ.

Фотокаталитические свойства образцов изучали в модельной реакции разложения красителя индигокармина (10 мг/л, рН 5.9) под действием видимого света. В качестве источника света использовали ксеноновую лампу (35 Вт) с излучением в области 510–680 нм. Для проведения фотокаталитических исследований в кварцевый стакан помещали 50 мл раствора индигокармина и 50 мг образца. Раствор с образцом оставляли при перемешивании на магнитной мешалке на 60 мин при облучении видимым светом, затем раствор отфильтровывали и измеряли его оптическую плотность. Фотокаталитический эксперимент повторяли три раза, чтобы оценить средние значения степени деградации красителя и вычислить значения погрешностей. Предварительные исследования показали, что при облучении раствора без образца, а также в условиях темного эксперимента не происходит деградации индигокармина. Измерение оптической плотности растворов индигокармина проводили на спектрофотометре ЮНИКО-1200/1201 фирмы United Products & Instruments (США) при длине волны 610 нм. Степень деградации индигокармина вычисляли по формуле:  $\chi = ((A_0 - A_t)/A_0) \times 100$ , где  $A_0$  и  $A_t$  – оптическая плотность раствора до и после облучения соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изображения поверхности синтезированных образцов  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$  в разном увеличении. По данным СЭМ, материалы имеют схожую морфологию и состоят из собранных в агломераты наноразмерных частиц округлой формы. Для частиц характерно узкое распределение по размерам, диаметр колеблется в диапазоне 20–25 нм.

ЭДС-анализ продуктов  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$  (рис. 2), помимо элементов титана, кислорода и углерода, обнаруживает присутствие марганца. Наличие углерода, вероятно, обусловлено подложкой, применяемой для фиксации образцов, и/или слоем, нанесенным на их поверхность для увеличения проводимости. На вставках к рис. 2 приведены данные о доле марганца относительно титана в анализируемых образцах.

По данным РФЛА, содержание марганца в исследуемых продуктах в величинах атомного соотношения  $\text{Mn}/\text{Ti}$  составило:  $\sim 0.012$  (MG-1),  $\sim 0.021$  (MG-2),  $\sim 0.036$  (MG-3),  $\sim 0.053$  (MG-4),  $\sim 0.069$  (MG-5) и  $\sim 0.110$  (MG-6). Как показано на рис. 3, результаты РФЛА коррелируют с данными ЭДС-анализа и теоретическими расчетами, основанными на массе навесок, вводимых при синтезе реагентов.

Рентгеновские дифрактограммы материалов  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$  приведены на рис. 4. Угловое положение основных рефлексов на дифрактограммах продуктов позволяет идентифицировать их как дифракционные отражения от кристаллических плоскостей (101), (004), (200), (105), (211), (213), (116), (220) и (215) диоксида титана в форме аната-

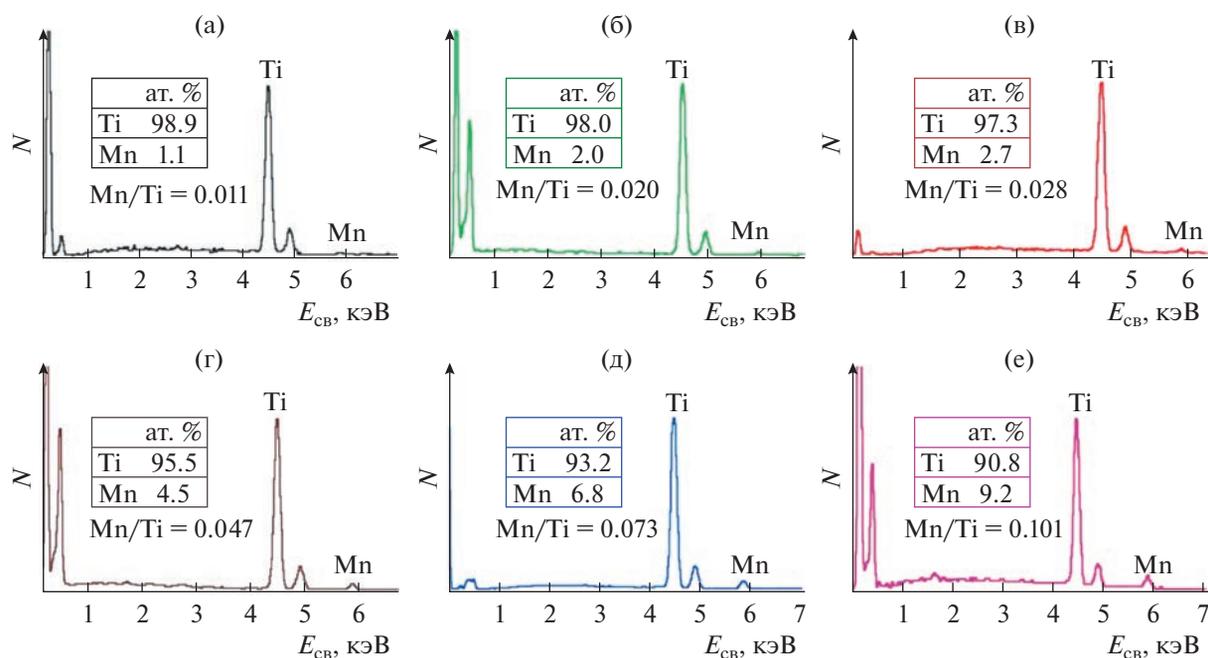


Рис. 2. Данные ЭДС для MG-1 (а), MG-2 (б), MG-3 (в), MG-4 (г), MG-5 (д) и MG-6 (е). Содержание марганца и титана (за вычетом С и О) в образцах указано на вставках.

за (JCPDS № 21-1272) с тетрагональной сингонией (пр. гр.  $I4_1/amd$ ). Малоинтенсивный пик при  $2\theta \sim 30.8^\circ$  (рис. 4, знак \*) отвечает плоскости (121) брукита (JCPDS № 29-1360), сосуществующего в образцах в качестве примеси. При этом на дифрактограммах образцов MG-1, MG-2, MG-3 и MG-4 не обнаружено рефлексов, отвечающих фазам марганца. Дифрактограммы материалов MG-5 и MG-6 содержат максимумы при  $12.7^\circ$ ,

$18.1^\circ$ ,  $28.8^\circ$ ,  $37.5^\circ$ ,  $42.1^\circ$ ,  $49.9^\circ$  и  $60.3^\circ$ , относящиеся к плоскостям (110), (200), (310), (211), (301), (411) и (521) фазы  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (JCPDS № 44-0141) [23]. Образование  $\alpha$ -полиморфа диоксида марганца вызвано, по всей видимости, избыточным количеством легирующей примеси и указывает на достижение предела растворимости марганца в структуре TiO<sub>2</sub>.

На рис. 5а представлены спектры ЭПР полученных материалов при  $-160^\circ\text{C}$ . Из рисунка видно, что в спектрах всех образцов доминирует интенсивная широкая линия со значением фактора спектроскопического расщепления  $g \sim 2.00$ . В образцах MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5 на ее слабополовом крыле проступает малоинтенсивная секстетная структура. Разрешение линий указанной секстетной структуры ухудшается при увеличении содержания марганца. Центр указанного секстета сдвинут относительно центра основной компоненты спектра в сторону меньших значений магнитного поля на  $\Delta B = 22.1$  мТл. Среднее значение межпиковых интервалов секстета равно 7.2 мТл.

Природный марганец является практически изотопно-чистым элементом и состоит из единственного стабильного изотопа  $^{55}\text{Mn}$  с ядерным спином  $I = 5/2$ . Поэтому секстетную структуру, наблюдаемую на слабополовом крыле основной компоненты ЭПР-спектров образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5, следует рассматривать как сверхтонкую структуру парамагнитного

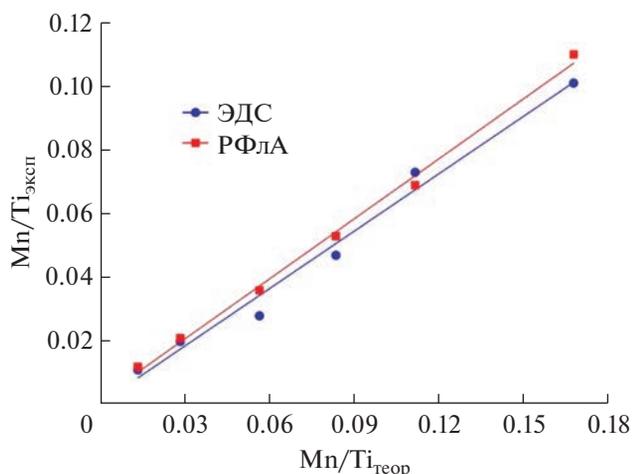


Рис. 3. Зависимость относительного содержания марганца (в величинах атомного соотношения Mn : Ti) в образцах, по данным ЭДС и РФЛА, от расчетного содержания в среде синтеза.

резонанса на ионах этого элемента. В принципе, примесные ионы марганца в  $\text{TiO}_2$  могут существовать в трех парамагнитных состояниях окисления:  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ,  $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ ),  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ,  $S = 2$ ,  $I = 5/2$ ) и  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ,  $S = 3/2$ ,  $I = 5/2$ ). Однако только первый и последний из них в твердых телах при комнатной температуре имеют достаточно длительные времена спин-решеточной релаксации, позволяющие наблюдать на них парамагнитный резонанс [24]. Следовательно, секстетная структура, наблюдаемая на слабополевом крыле основной компоненты спектров этих образцов, принадлежит одному из этих ионов. Межпиковый интервал рассматриваемой секстетной структуры (7.2 мТл) близок к значению постоянной сверхтонкой структуры спектра ЭПР ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{TiO}_2$  [25] и в кислородных октаэдрах других соединений [26, 27]. Несовпадение центров обсуждаемой секстетной структуры и основной компоненты спектров ЭПР образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5 указывает на расщепленность электронных спиновых уровней энергии  $\text{Mn}^{4+}$  в нулевом магнитном поле. Согласно [28], значение указанного расщепления  $D$  и обусловленные им изменения резонансных значений магнитного поля линий центрального секстета спектра ЭПР ионов  $\text{Mn}^{4+}$  связаны друг с другом соотношением:  $\Delta B = D^2/h\nu_0$ . Подставляя в это соотношение известное значение  $h\nu_0$  и экспериментальное значение  $\Delta B$ , находим, что  $D \sim 61$  мТл.

Кроме того, в приведенных на рис. 5а спектрах ЭПР образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5 в слабых магнитных полях присутствует резонанс с эффективным значением фактора спектроскопического расщепления  $g \sim 6.10$ . Его пиковая интенсивность по сравнению с пиковой интенсивностью основной компоненты спектра немонотонно изменяется при увеличении концентрации марганца и имеет наибольшее значение в образце MG-5. Расчет спектра ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллическом поле с сильным осевым искажением по процедуре, изложенной в [29], показал, что он содержит два секстета, которые характеризуются значениями  $g$ -факторов 6.00 и 2.00 (рис. 5б). Рассчитанный по той же процедуре для такого же кристаллического поля спектр ЭПР ионов  $\text{Mn}^{4+}$  также содержит два секстета (рис. 5б), но в этом случае они характеризуются значениями  $g$ -факторов 4.00 и 2.00. Приведенные данные позволяют интерпретировать линию со значением  $g = 6.10$  в спектрах ЭПР образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5 как низкополевую компоненту ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , находящихся под воздействием кристаллического поля с сильной осевой составляющей. В  $\text{TiO}_2$  такая осевая компонента кристаллического поля может быть обусловлена кислородной вакансией ( $V_O$ ) в ближайшем окружении парамаг-

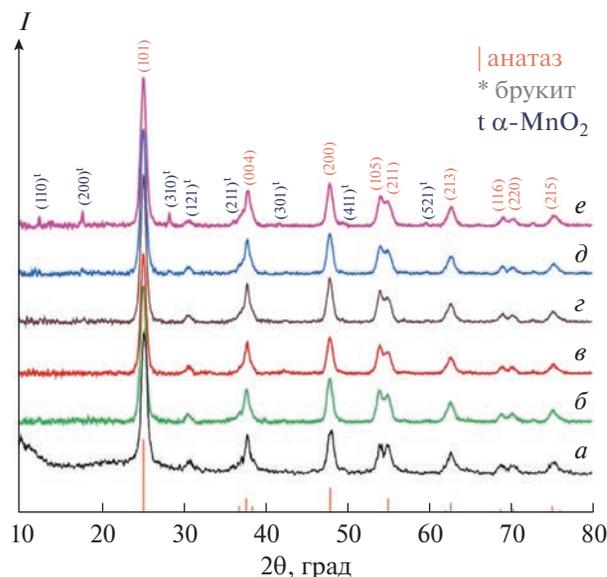
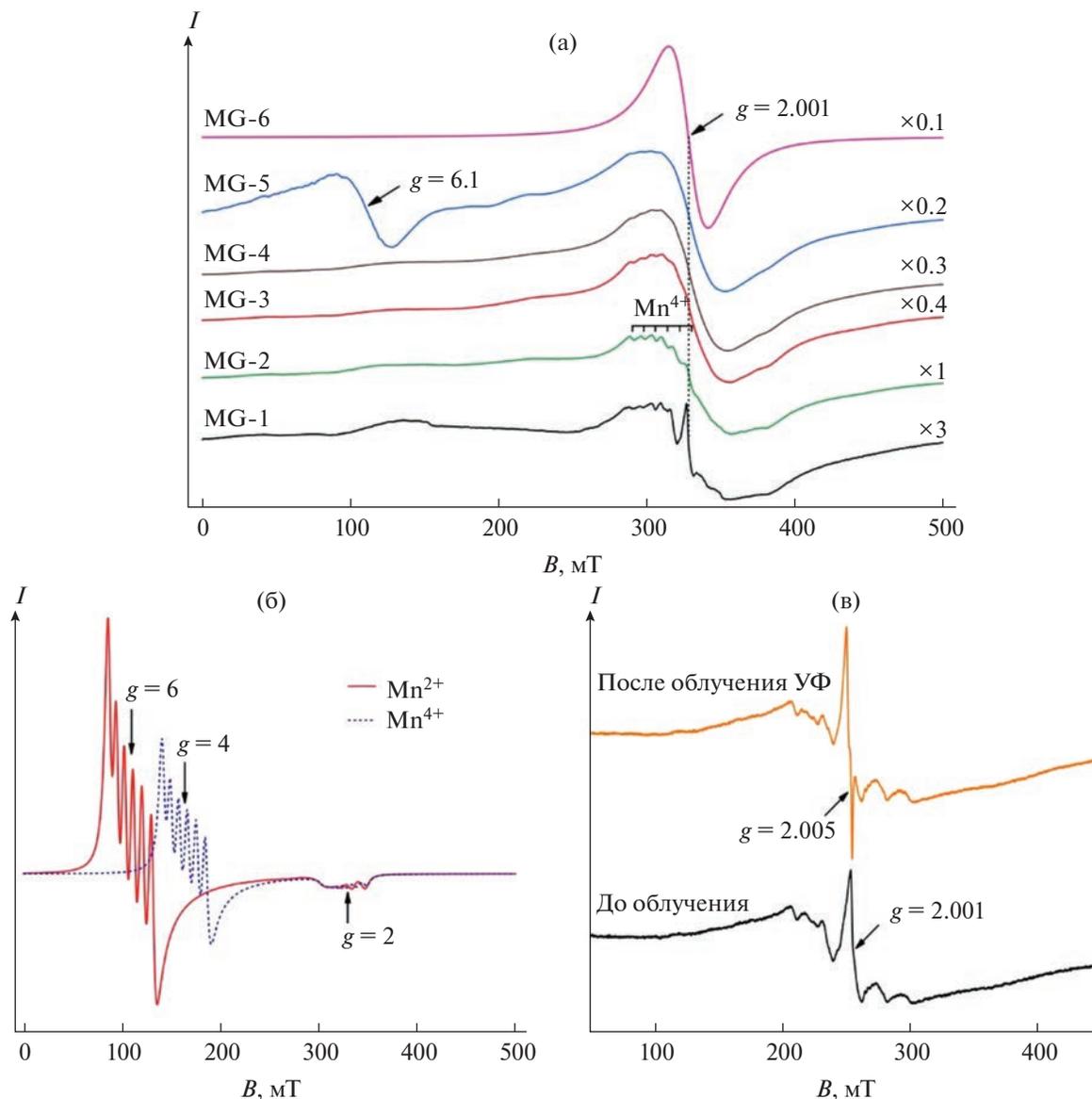


Рис. 4. Дифрактограммы образцов  $\text{TiO}_2$ : Mn: MG-1 (а), MG-2 (б), MG-3 (в), MG-4 (г), MG-5 (д), MG-6 (е). Рефлексы, характерные для брукита и  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , обозначены соответственно символами \* и t.

нитного иона, находящегося в позиции замещения ионов титана [25]. В спектрах ЭПР образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4 и MG-5 отношение интенсивностей компонент спектра со значениями  $g$ -фактора 2.00 и 6.00 существенно больше, чем предсказывают расчеты (рис. 5а и 5б). Видимо, причиной указанного несоответствия является наличие в этих образцах кластеров парамагнитных ионов марганца, резонанс на которых (вследствие спин-обменного усреднения между  $3d$ -электронами марганца) также характеризуется значением  $g \sim 2.00$  [28, 30]. Число кластеров марганца в единице объема образца, их размеры, а также интенсивность соответствующего им резонанса в спектре ЭПР увеличиваются вместе с содержанием марганца в образце. Одновременно с увеличением размеров кластеров растет и скорость спинового обмена между  $3d$ -электронами ионов марганца, образующих кластер, вплоть до полного усреднения спектра ЭПР парамагнитного иона. Надо полагать, в изученном ряду такое полное усреднение имеет место в образце с максимальным количеством марганца (MG-6), в спектре которого (рис. 5а) присутствует единственная бесструктурная линия лоренцевой формы со значением  $g = 2.001$ .

В спектре образца с наименьшим содержанием марганца (рис. 5а) на фоне основной компоненты наблюдается интенсивный узкий резонанс также со значением  $g = 2.001$ . Наличие в спектре ЭПР слаболегированного образца MG-1 резонанса с тем же значением  $g$ -фактора, что и в спектре сильнолегированного образца MG-6, можно



**Рис. 5.** Спектры ЭПР образцов  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$  (линии секстета спектра иона  $\text{Mn}^{4+}$  указаны в спектре MG-2) при  $-160^\circ\text{C}$  (а), расчетные спектры (в расчетах полагали, что  $D \gg g\beta B$  ( $\beta$  – магнетон Бора)); постоянные сверхтонкой структуры для  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  равны 8.2 и 7.2 мТл соответственно; ширина индивидуальной линии сверхтонкой структуры для обоих ионов марганца равна 5 мТл) ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{TiO}_2$  (б), обратимые изменения фрагмента спектра ЭПР образца MG-1 при облучении ультрафиолетом в течение 5 мин (в).

объяснить присутствием некоторого количества кластеров парамагнитных ионов марганца и на поверхности частиц. Отметим, что кластеризация ионов марганца на поверхности частиц легированного  $\text{TiO}_2$  была впервые выявлена и изучена в [28].

При ультрафиолетовом облучении образца MG-1 в его спектре ЭПР возникает и обратимо растет по интенсивности узкий резонанс со значением  $g = 2.005$  (рис. 5в), характерным для электронов, локализованных в структурных дефектах анионного типа (кислородные вакансии) оксида титана ( $F$ -центры) [31, 32]. При сверхзональном ультрафиолетовом облучении частиц полупроводника  $\text{TiO}_2$  в его валентной зоне генерируются дырки ( $h^+$ ), а в зоне проводимости появляются электроны ( $e^-$ ):  $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$  [33]. Часть фотогенерированных носителей заряда дрейфует к поверхности частицы  $\text{TiO}_2$  и участвует там в обратимых и/или необратимых окислительно-восстановительных процессах. Выявленное нами обратимое зарождение  $F$ -центров в легированном марганцем  $\text{TiO}_2$  при его ультрафиолетовом облучении свидетельствует о слабой локализации не-

трафиолетовом облучении частиц полупроводника  $\text{TiO}_2$  в его валентной зоне генерируются дырки ( $h^+$ ), а в зоне проводимости появляются электроны ( $e^-$ ):  $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$  [33]. Часть фотогенерированных носителей заряда дрейфует к поверхности частицы  $\text{TiO}_2$  и участвует там в обратимых и/или необратимых окислительно-восстановительных процессах. Выявленное нами обратимое зарождение  $F$ -центров в легированном марганцем  $\text{TiO}_2$  при его ультрафиолетовом облучении свидетельствует о слабой локализации не-

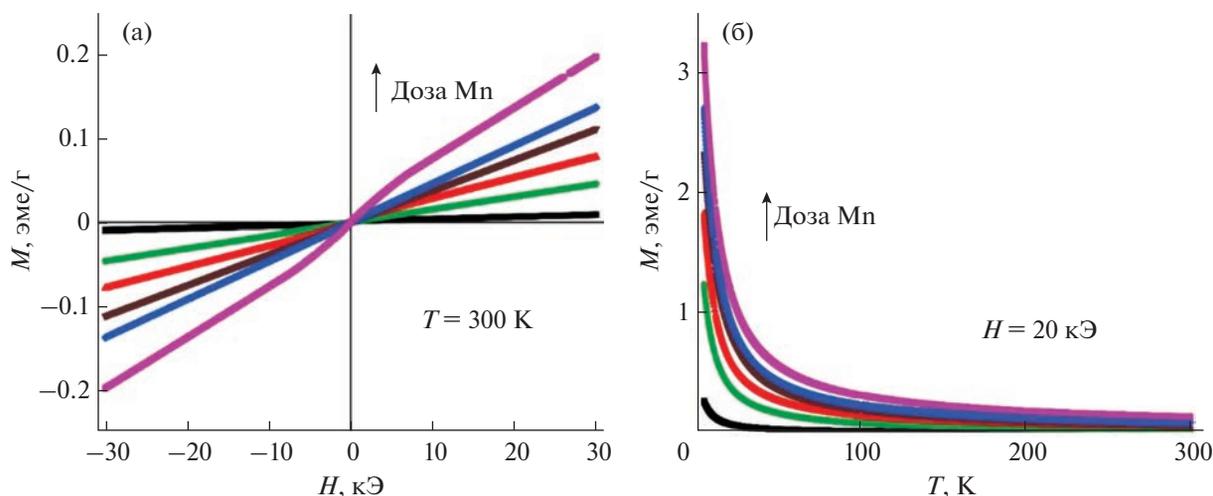


Рис. 6. Полевые при 300 К (а) и температурные (б) зависимости намагниченности образцов  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ .

которой части фотовозбужденных электронов в структурных дефектах в объеме образца.

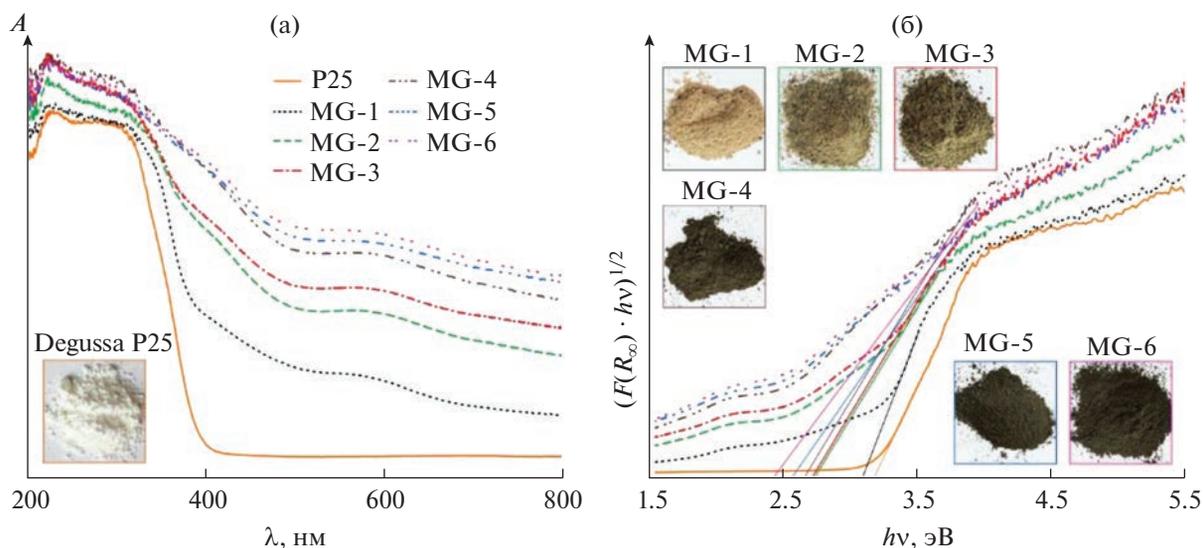
Рис. 6а иллюстрирует полевые зависимости намагниченности, зарегистрированные при комнатной температуре. Согласно полученным данным все изученные материалы имеют нелинейную зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля. Увеличение концентрации марганца в продуктах приводит к росту намагниченности. В настоящее время существует несколько теорий возникновения магнетизма в подобных веществах. Так, наличие встроенного в структуру легирующего элемента делает возможным образование связанных поляронов [34]. Одновременно следствием неизовалентного замещения титана марганцем в  $\text{TiO}_2$  является возникновение компенсационных дефектов в его анионной подрешетке. Последние, по мнению авторов [35], также могут являться причиной появления магнитного упорядочения в данных материалах. Таким образом, в исследованных образцах возможна реализация обоих механизмов возникновения магнитного упорядочения.

Температурные зависимости намагниченности образцов  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$  приведены на рис. 6б. Представленные данные косвенно подтверждают предположение о том, что в результате гидротермального синтеза марганец встраивается в структуру диоксида титана, а не образует отдельные соединения, поскольку на кривых  $M(T)$  отсутствуют характерные для оксидов марганца точки перегиба.

На рис. 7а представлены спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах коммерческого порошка марки Degussa P25 ( $S_{\text{БЭТ}} \sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер частиц  $<25 \text{ нм}$ ) и исследуемых образцов  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$ . Полученные данные обнаруживают ярко

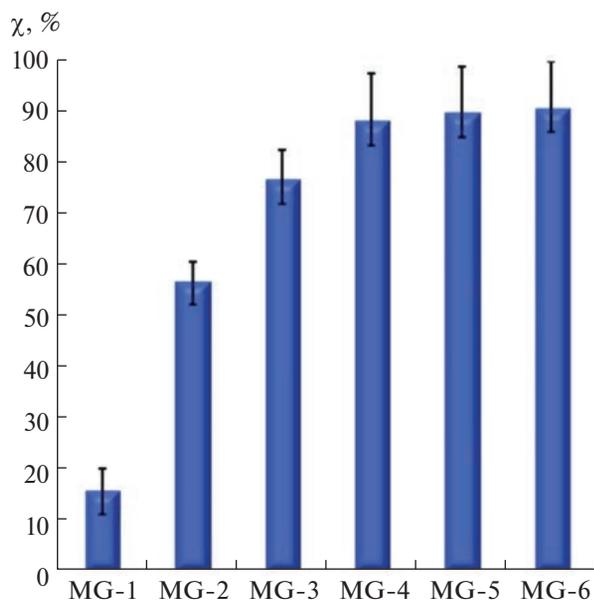
выраженное красное смещение спектров для материалов  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$  относительно P25, которое коррелирует с содержанием легирующей примеси. Кроме того, образцы  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$  характеризуются улучшенной оптической активностью в видимом диапазоне спектра. Наблюдаемый эффект можно объяснить присутствием уровней  $\text{Mn } 3d$  в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$ , которые в зависимости от степени ионизации марганца могут иметь различное положение (энергии) ближе к ее середине. Так, в анализируемых УФ-Вид-спектрах максимум поглощения вблизи 550 нм может отвечать, согласно [36],  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрическом окружении. Обнаружить полосы поглощения, характерные для  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  (диапазон длин волн до 450 нм), затруднительно, поскольку в данной области находится край собственного поглощения диоксида титана [37, 38]. Определенная из графиков  $(F(R_\infty)hv)^{1/2}$  от  $hv$  (рис. 7б) по методу Тауца ширина запрещенной зоны для Degussa P25 и образцов MG-1, MG-2 и MG-3 составила 3.17, 3.09, 2.73 и 2.71 эВ соответственно. В случае образцов MG-4, MG-5 и MG-6 ввиду наложения полос примесного и фундаментального поглощения затруднительно относительно точно определить значения  $E_g$ . Тем не менее для высоколегированных материалов прослеживается тенденция к уменьшению энергии запрещенной зоны до  $\sim 2.4$  эВ. Стоит отметить, что образцы  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$  имеют окраску (основной тон которой – коричневый) не характерную для анатаза (рис. 7а, 7б, соответствующие вставки). В зависимости от содержания марганца оттенок коричневого цвета изменяется от светлого до темного.

На рис. 8 представлены результаты эффективности разложения индигокармина на различных образцах  $\text{TiO}_2 : \text{Mn}$  в условиях облучения види-



**Рис. 7.** УФ-Вид-спектры поглощения (а) и соответствующие зависимости Тауца (б) для образцов MG-1, MG-2, MG-3, MG-4, MG-5 и MG-6 по сравнению с таковыми для коммерческого нанопорошка  $\text{TiO}_2$  марки Degussa P25. На вставках приведены фото внешнего вида анализируемых продуктов.

мым светом. Как видно из рисунка, степень деградации красителя зависит от типа образца и, соответственно, от содержания в них марганца. Слаболегированный образец MG-1 демонстрирует незначительную фотокаталитическую активность под действием видимого света, степень деградации красителя для данного образца не превышает 20%. С ростом соотношения Mn/Ti в образцах MG-2 и MG-3 степень деградации индигокармина увеличивается до ~55 и ~77% соот-



**Рис. 8.** Результаты измерения фотокаталитической активности образцов  $\text{TiO}_2$ : Mn.

ветственно. Практически полная деградация красителя (>90%) наблюдается для образцов MG-4, MG-5 и MG-6 с более высоким соотношением Mn/Ti. Таким образом, возрастание фотокаталитической активности образцов в видимой области спектра коррелирует с увеличением в них соотношения Mn/Ti, что сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны от 2.71 до 2.57 эВ. Очевидно, что это может быть связано с усилением темной окраски образцов и появлением дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$ . Следует отметить, что последующее увеличение марганца в образцах (MG-5 и MG-6) приводит к дальнейшему снижению ширины запрещенной зоны вплоть до 2.43 эВ, но на фотокаталитическую активность это практически не влияет.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований с использованием гидротермальной технологии получены нанодисперсные (в виде наночастиц округлой формы) образцы диоксида титана в фазе анатаза, легированного марганцем. Из полученных данных следует, что легирование диоксида титана сопровождается вхождением ионов марганца в решетку (в позиции  $\text{Ti}^{4+}$ ) с образованием твердых растворов замещения с формулой  $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ . При этом в сильно-легированных образцах часть вводимого марганца идет на образование  $\alpha\text{-MnO}_2$ . Установлено, что легирование приводит к увеличению оптической активности диоксида титана и уменьшению ширины запрещенной зоны вплоть до ~2.4 эВ благодаря присутствию примесных

(ионов марганца различного заряда) и собственных компенсирующих (вакансий кислорода) дефектов. Выявлено, что марганецсодержащий диоксид титана проявляет магнитные свойства, усиливающиеся с увеличением содержания примеси. Все марганецсодержащие образцы обладают фотокаталитической активностью в реакции деградации индигокармина при облучении видимым светом. Степень деградации красителя зависит от содержания марганца в образцах  $TiO_2$  и достигает ~90%.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований коллегам из ИХ ДВО РАН: к. х. н. Н.В. Поляковой (за анализ элементного состава методом РФЛА) и Н.С. Саенко (за запись спектров ЭПР). Рентгенодифракционные эксперименты выполнены с использованием оборудования ЦКП ДВЦИ (ИХ ДВО РАН).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез, СЭМ-, ЭДС-, РФЛА-исследования проведены в рамках бюджетной темы № 0205-2021-0002 государственного задания Института химии ДВО РАН. УФ-Вид-исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Umar K., Aris A., Ahmad H. et al. // J. Anal. Sci. Technol. 2016. V. 7. № 1. P. 29. <https://doi.org/10.1186/s40543-016-0109-2>
2. Loan T.T., Long N.N. // Commun. Phys. 2019. V. 29. № 3. P. 251. <https://doi.org/10.15625/0868-3166/29/3/13854>
3. Пячин С.А., Карпович Н.Ф., Зайцев А.В. и др. // Фундаментальные исследования. 2017. № 10. P. 261.
4. Красильников В.Н., Жуков В.П., Переляева Л.А. и др. // Физика твердого тела 2013. V. 55. № 9. P. 1788.
5. Baklanova I.V., Krasil'Nikov V.N., Zhukov V.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 2. P. 29. <https://doi.org/10.7868/80044457X14020044>
6. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. et al. // Chem. Phys. 2020. V. 538. P. 110864. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110864>
7. Оболенская Л.Н., Кузьмичева Г.М., Зубавичус Я.В. и др. // Пат. РФ № 2565689 // Бюл. изобр. 2015. № 29. С. 14.
8. Nguyen K.C., Nguyen N.M., Duong V.Q. et al. // J. Electron. Mater. 2021. V. 50. № 4. P. 1942. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08699-2>
9. He Z., Hong T., Chen J. et al. // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 96. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.005>
10. Makarevich O.N., Ivanov A.V., Gavrilov A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 299. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20030083>
11. Kozlov D.A., Tikhonova S.A., Evdokimov P.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1958. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20120090>
12. Saber O., Kotb H.M., Osama M. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 3. P. 440. <https://doi.org/10.3390/nano12030440>
13. Noman M.T., Ashraf M.A., Ali A. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2019. V. 26. № 4. P. 3262. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
14. Пугачевский М.А., Мамонтов В.А., Николаева С.Н. и др. // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Серия Техника и технологии 2021. V. 11. № 2. P. 104.
15. Ali I., Suhail M., Alothman Z.A. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 53. P. 30125. <https://doi.org/10.1039/C8RA06517A>
16. Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Puzyrev I.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 283. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19030231>
17. Kuryavyi V.G., Ustinov A.Y., Opra D.P. et al. // Mater. Lett. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.007>
18. Luo W., Taleb A. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 2. P. 365. <https://doi.org/10.3390/nano11020365>
19. López Zavala M.Á., Lozano Morales S.A., Ávila-Santos M. // Heliyon. 2017. V. 3. № 11. P. E00456. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00456>
20. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 459. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040182>
21. Taran G.S., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 800. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060239>
22. Cherkasov F.G., Ovchinnikov I.V., Turanov A.N. et al. // Low Temp. Phys. (English Transl. Fiz. Nizk. Temp.) 1997. V. 23. № 2. P. 174.
23. Wang S., Guan A., Wang J. et al. // Facile synthesis of a high purity  $\alpha$ - $MnO_2$  nanorod for rapid degradation of Rhodamine B, Research Square, 2021. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-679600/v1>
24. Williams F. // J. Chem. Educ. 2009. V. 86. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1021/ed086p33>
25. Sakaguchi Miyamoto N., Miyamoto R., Giamello E. et al. // Res. Chem. Intermed. 2018. V. 44. № 7. P. 4563. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3468-z>
26. Müller K.A. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 2. № 8. P. 341. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.341>
27. Serway R.A., Berlinger W., Müller K.A. et al. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 11. P. 4761. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.4761>
28. Amorelli A., Evans J.C., Rowlands C.C. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. Phys. Chem. Condens. Phases. 1989. V. 85. № 12. P. 4031. <https://doi.org/10.1039/f19898504031>

29. *Castner T., Newell G.S., Holton W.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 3. P. 668.  
<https://doi.org/10.1063/1.1730779>
30. *Cordischi D., Valigi M., Gazzoli D. et al.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. № 1. P. 82.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90274-1)
31. *Yang G., Jiang Z., Shi H. et al.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 25. P. 5301.  
<https://doi.org/10.1039/c0jm00376j>
32. *Serwicka E., Schindler R.N.* // Z. Naturforsch., A. 1981. V. 36. № 9. P. 992.  
<https://doi.org/10.1515/zna-1981-0910>
33. *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 69.  
<https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
34. *Coe J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B.* // Nat. Mater. 2005. V. 4. № 2. P. 173.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1310>
35. *Ermakov A.E., Uimin M.A., Korolev A.V. et al.* // Phys. Solid State. 2017. V. 59. № 3. P. 469.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783417030106>
36. *Smirnova N., Petrik I., Vorobets V. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. № 1. P. 239.  
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-2002-3>
37. *Келун А.А., Петрик И.С., Довбешко Г.И. и др.* // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия биология, химия. 2013. V. 26. № 3. P. 261.
38. *Wang Y., Zhang R., Li J. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9. № 1. P. 46.  
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-46>